



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 846 758 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
01.03.2006 Patentblatt 2006/09

(51) Int Cl.:
C11D 17/06 ^(2006.01) **C11D 3/42** ^(2006.01)
C11D 11/00 ^(2006.01) **C11D 3/37** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **97121101.6**

(22) Anmeldetag: **01.12.1997**

(54) **Additiv für Wasch- oder Reinigungsmittel**

Detergent additive

Additif détergent

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR IT NL

(30) Priorität: **09.12.1996 DE 19651072**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.06.1998 Patentblatt 1998/24

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **Artiga Gonzalez, Rene-Andres, Dr.**
40589 Düsseldorf (DE)

- **Bauer, Volker, Dr.**
39307 Genthin (DE)
- **Böcker, Monika, Dr.**
42799 Leichlingen (DE)
- **Schambil, Fred, Dr.**
40789 Monheim (DE)
- **Jebens, Heinke**
40589 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 385 562 **WO-A-92/13937**
WO-A-97/29175 **DE-A- 2 442 423**
DE-A- 3 604 223 **DE-A- 4 213 036**

- **SMULDERS E.: 'LAUNDRY DETERGENTS',
WILEY**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 846 758 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Additiv für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie Wasch- oder Reinigungsmittel, welche diese Additive enthalten.

[0002] Moderne pulverförmige bis granulare Wasch- oder Reinigungsmittel werden heute beispielsweise durch Mischen und/oder Granulieren von Additiven und/oder von Rohstoffen hergestellt, wobei gewisse Anteile der Additive und Rohstoffe auch flüssig, beispielsweise als wäßrige Lösung oder wäßrige Dispersion vorliegen können. Die festen Additive können durch Sprühtrocknung, Granulierung, Walzenkompaktierung, Extrusion oder andere Verdichtungsmaßnahmen hergestellt worden sein. Auch bei der Herstellung der Additive können flüssige organische Substanzen, beispielsweise

[0003] Zu den wesentlichen Bestandteilen von Wasch- oder Reinigungsmitteln zählen die Tenside. Von Tensiden, insbesondere Aniontensiden, ist bekannt, daß sie sowohl in wäßriger Form (als Paste) als auch in fester Form (als Pulver oder Additiv) eingesetzt werden können. Zu den bekanntesten und wichtigsten Aniontensiden in Wasch- oder Reinigungsmitteln zählen Alkylbenzolsulfonate und Alkylsulfate. Vor allem Alkylbenzolsulfonate sind zwar wichtige Aniontenside mit hervorragender Waschleistung, welche aber den Nachteil besitzen, daß sie stark klebrige Eigenschaften aufweisen, so daß Additive oder Wasch- oder Reinigungsmittel mit relativ hohen Konzentrationen an Alkylbenzolsulfonaten, beispielsweise Additive mit Gehalten oberhalb 30 Gew.-% Alkylbenzolsulfonaten, zum Verkleben neigen und somit die Rieselfähigkeit der Mittel beeinträchtigen als auch beim Wiederauflösen in wäßriger Flotte - insbesondere wenn die Mittel zusätzlich auch noch ethoxylierte Niotenside aufweisen - zum Gelieren neigen.

[0004] Weitere wesentliche Bestandteile von Wasch- oder Reinigungsmitteln sind Buildersubstanzen, die sowohl anorganischer als auch organischer Natur sein können. Anorganische Buildersubstanzen wie Zeolith A, der in den vergangenen Jahren der bevorzugt eingesetzte anorganische Builder in Wasch- oder Reinigungsmitteln war, werden entweder als (sprühgetrocknetes) Pulver, wäßrige stabilisierte Dispersion oder als Bestandteil eines festen, meist granularen Additivs in die Wasch- oder Reinigungsmittel eingearbeitet: Bevorzugt sind feste Additive, zu deren Herstellung wäßrige Dispersionen eingesetzt wurden, die insbesondere sprühgetrocknet wurden. Häufig enthalten derartige sprühgetrocknete Additive Aniontenside, beispielsweise Alkylbenzolsulfonate, sowie andere nicht temperatur- und sprühtrocknungsempfindliche Bestandteile, vor allem derartige, die ebenfalls bevorzugt in wäßriger Form eingesetzt werden. Zu diesen zählen beispielsweise (co-)polymere Polycarboxylate (organische Builder), optische Aufheller oder Farbstoffe. Zeolith A hat sich in der Vergangenheit als hervorragender Träger für insbesondere die zum Verkleben neigenden Alkylbenzolsulfonate, aber auch für die sonstigen zumeist in wäßriger Form eingesetzten Bestandteile bzw. bei Raumtemperatur bis leicht erhöhten Temperaturen flüssigen Bestandteile von Wasch- oder Reinigungsmitteln, beispielsweise nichtionische Tenside, textilweichmachende Kationtenside oder Schauminhibitoren wie Silikonöle und Paraffinöle, erwiesen.

[0005] Neuere anorganische Builder wie Zeolith P, schichtförmige kristalline Disilikate oder amorphe Silikate mit verzögerter Desintegration sind jedoch nur bedingt über die Sprühtrocknung einsatzfähig und werden meist als Rohstoffe oder separate, trockene Compounds zur Verfügung gestellt.

[0006] Sprühtrocknungsverfahren sind vom energetischen Standpunkt gesehen ungünstige Herstellungsverfahren für Wasch- oder Reinigungsmittel. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, Verfahren zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln bereitzustellen, die auf eine Sprühtrocknung entweder ganz oder zumindest auf die Sprühtrocknung von Basisgranulaten verzichten können.

[0007] In Wasch- oder Reinigungsmitteln, welche Zeolith A nicht als hauptsächliche Builderkomponente, also Zeolith A in Mengen weniger als 10 Gew.-% (bezogen auf die wasserfreie Aktivsubstanz), und außerdem kein Alkylbenzolsulfonat als Aniontensid aufweisen und die insbesondere kein sprühgetrocknetes Granulat enthalten, weiches Zeolith A und gegebenenfalls Alkylbenzolsulfonat sowie die üblichen, zumeist in wäßriger Form eingesetzten weiteren Bestandteile beinhaltet, stellt sich somit das Problem, wie die sonstigen zumeist in wäßriger Form eingesetzten weiteren Bestandteile von Wasch- oder Reinigungsmitteln in das Mittel eingearbeitet werden können.

[0008] Mit der vorliegenden Erfindung wird dieses Problem gelöst

[0009] Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein Additiv für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln, welches 20 bis 80 gew.-% organische Buildersubstanzen 2 bis 5 gew.-% optische Aufheller sowie Seife und/oder Alkenyl berroteiwantesalze und gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln enthält, wobei Alkylbenzolsulfonate ausgeschlossen sind und der Gehalt der Additive an Zeolith A nicht mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, betragen soll.

[0010] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Additive beansprucht, wobei mindestens ein Teil der organischen Buildersubstanzen und mindestens ein weiterer Inhaltsstoff, ausgewählt aus Sequestriermitteln und optischen Aufhellern, in wäßriger Form vorgelegt, gegebenenfalls mit Feststoffen vermischt und anschließend getrocknet werden. Vorzugsweise werden mindestens 60 Gew.-% und insbesondere 70 bis 100 Gew.-% der insgesamt vorhandenen organischen Buildersubstanzen in wäßriger Form vorgelegt. Optional kann eine Nachbehandlung mit Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln in fester und/oder flüssiger

Form durchgeführt werden.

[0011] Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Wasch- oder Reinigungsmittel, welches die erfindungsgemäßen Additive und insbesondere die erfindungsgemäß hergestellten Additive enthält, aber frei von Alkylbenzolsulfonaten ist und Zeolith A nicht in Mengen oberhalb 10 Gew.-% bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, aufweist.

[0012] Der Erfindung liegt die Idee zugrunde, möglichst viele, wünschenswerterweise alle Komponenten eines Wasch- oder Reinigungsmittels, welche sogenannte Kleinkomponenten wie Cobuilder, optische Aufheller, Sequestrierer, Vergrauungsinhibitoren, Seife etc. darstellen und insbesondere solche, die üblicherweise in wässriger Form eingesetzt werden, in einem Additiv zu vereinigen. Dies weist den Vorteil auf, daß nur ein kleiner Teil anstelle des Hauptanteils des Wasch- oder Reinigungsmittels sprühetrocknet oder auf eine andere Weise getrocknet werden muß. Außerdem gelingt durch den Einsatz dieses Additivs die homogene Verteilung dieser Kleinkomponenten. Dies ist ein Vorteil gegenüber der separaten Zumischung dieser Kleinkomponenten, da gerade die Zumischung und homogene Verteilung von Kleinkomponenten im Gemisch verständlicherweise mit einem hohen Fehler behaftet ist und außerdem durch Zumischung der wässrigen Lösungen und/oder Dispersionen die Gefahr besteht, daß das Endprodukt verklebt, verklumpt, jedenfalls an Rieselfähigkeit verliert und gegebenenfalls sogar getrocknet werden muß.

[0013] Dementsprechend weisen die erfindungsgemäßen Additive vor allem organische Buildersubstanzen, welche üblicherweise als Cobuilder eingesetzt werden, vorzugsweise (co-)polymere Polycarboxylate, auf. Im Rahmen dieser Erfindung werden zu copolymeren Polycarboxylaten auch solche Polymere gezählt, welche aus mehr als 2 Monomeren aufgebaut sind. Der Gehalt der organischen Buildersubstanzen in den erfindungsgemäßen Additiven kann in einem breiten Rahmen variieren. Die Additive enthalten 20 bis 80 Gew.-% und insbesondere 30 bis 70 Gew.-% organische Buildersubstanzen, wobei Gehalte von 40 bis 60 Gew.-% an (co-)polymeren Polycarboxylaten besonders vorteilhaft sind.

[0014] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0015] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0016] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Aquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 und EP-A-0 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO-A-92/18542, WO-A-93/08251, WO-A-93/16110, WO-A-94/28030, WO-A-95/07303, WO-A-95/12619 und WO-A-95/20608 bekannt. Ebenfalls geeignet sind oxidierte Oligosaccharide gemäß der DE-A-196 00 018. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0017] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung P 195 40 086.0 offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

[0018] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polycarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0019] Weitere geeignete Cobuilder sind Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften US 4 524 009, US 4 639 325, in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 150 930 und der japanischen Patentanmeldung JP 93/339896 beschrieben werden.

[0020] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/20029 beschrieben.

[0021] Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden, wobei im Rahmen dieser Erfindung 20 bis 55 Gew.-%ige wäßrige Lösungen bevorzugt sind.

[0022] Derartige (co-)polymere Polycarboxylate sind im Rahmen dieser Erfindung besonders bevorzugt. Dazu gehören auch Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

[0023] Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0024] Von den bekannten Sequestriermitteln werden vor allem die Salze von Polyphosphonsäuren und insbesondere die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP), Diethylentriamin-penta-methylenphosphonat und/oder Ethylendiamintetramethylenphosphonat bevorzugt. Der Einsatz von Nitrilotriessigsäure und/oder deren Salzen (NTA) ist möglicherweise aus ökologischer Betrachtungsweise nur in geringerem Umfang denkbar. Ebenfalls wäre ein Einsatz von Ethylendiamintetraessigsäure und/oder deren Salzen (EDTA) vom Erfindungsprinzip her denkbar. Jedoch wird aus den bekannten Gründen auf den Einsatz von EDTA verzichtet.

[0025] Der Gehalt der erfindungsgemäßen Additive an einem oder mehreren dieser Sequestriermittel beträgt vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% und insbesondere 3 bis 6 Gew.-%. Als besonders vorteilhaft haben sich Werte zwischen 4 und 5 Gew.-% erwiesen.

[0026] Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Im Rahmen dieser Erfindung werden auch Phthalocyanine und deren Salze zu den optischen Aufhellern gezählt. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

[0027] Der Gehalt der erfindungsgemäßen Additive an einem oder mehreren optischen Aufhellern beträgt insgesamt 2 bis 5 Gew.-%.

[0028] Ebenso wie optische Aufheller können auch Farbstoffe in die Additive eingearbeitet werden. Derartige Additive können dann - wenn sie als Zumischkomponente in Wasch- oder Reinigungsmitteln dienen - beispielsweise als farbige Sprengel dienen.

[0029] Zu den sogenannten Kleinkomponenten in Wasch- oder Reinigungsmitteln gehören im allgemeinen auch Seifen, die in den fertigen Mitteln normalerweise in Mengen von weniger als 5 Gew.-% enthalten sind. Die erfindungsgemäßen Additive enthalten daher auch Seifen, insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, gegebenenfalls aber auch in Kombination mit ungesättigten Fettsäureseifen. Geeignet sind insbesondere die Natrium- und/oder Kaliumsalze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Zusammen mit diesen Seifen oder als Ersatzmittel für Seifen können auch die bekannten Alkanylbernsteinsäuresalze eingesetzt werden. Der Gehalt der Additive an Seifen und/oder Alkanylbernsteinsäuresalzen beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung 5 bis 10 Gew.-%, kann aber durchaus darunter wie auch darüber liegen.

[0030] Nicht direkt zu den Kleinkomponenten werden bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside gezählt, selbst wenn sie in einigen fertigen Mitteln nur in Mengen von etwa 2 bis 3 Gew.-% vorliegen. Auch in diesen kleinen Mengen tragen die nichtionischen Tenside insbesondere in Kombination mit anionischen Tensiden signifikant zur Wascheleistung bei und werden üblicherweise zu einer der Hauptkomponenten allgemein den Tensiden - gezählt. Obwohl bei Raumtemperatur nichtionische flüssige Tenside in den wenigsten Fällen in wäßriger Lösung bzw. Dispersion eingesetzt werden - Ausnahmen stellen beispielsweise Pasten aus Aniontensiden und nichtionischen Tensiden dar - kann ihre Einarbeitung in die Wasch- oder Reinigungsmittel doch zu Problemen bezüglich der Rieselfähigkeit des Produkts oder

aufgrund ihrer Neigung zu Gelierungen bei der Wiederauflösung des Produkts in wäßriger Flotte führen. Bei Raumtemperatur oder nur wenig erhöhter Temperatur flüssige nichtionische Tenside, gegebenenfalls auch in Kombination mit bei diesen Temperaturen festen nichtionischen Tensiden, stellen daher weitere bevorzugte Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Additive dar. Zu diesen zählen in erster Linie ethoxylierte und/oder propoxylierte Alkohole, wie Fettalkohole, Oxoalkohole oder Alkohole auf petrochemischer Basis mit ähnlicher (aber ungerader) C-Kettenverteilung wie die Fettalkohole. Hierzu gehören insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0031] Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch noch weitere nichtionische Tenside in den Additiven enthalten sein, beispielsweise ethoxylierte Fettsäuremethylester, Alkylglykoside, Polyhydroxyfettsäureamide (Glucamide) oder Aminoxide (genauere Beschreibung der sonstigen nichtionischen Tenside: siehe unten). Ihr Gehalt in den erfindungsgemäßen Additiven ist jedoch weniger bevorzugt.

[0032] Der Gehalt der erfindungsgemäßen Additive an nichtionischen Tensiden beträgt vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-%. Der Gehalt der Additive an bei Raumtemperatur oder bei nur mäßig erhöhter Temperatur flüssigen nichtionischen Tenside hängt von der Art und Menge des festen Trägermaterials ab, da auch die erfindungsgemäßen Additive ihre Rieselfähigkeit behalten und auch bei Lagerung nicht verkleben sollen.

[0033] Anionische Tenside gehören - mit Ausnahme der maschinellen Geschirrspülmittel - üblicherweise nicht zu den sogenannten Kleinkomponenten. Falls sie aber nicht in fester pulverförmiger oder granularer bis compoundierter Form, sondern als wäßrige Paste, gegebenenfalls in Mischung mit nichtionischen Tensiden, bei der Herstellung der Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt werden sollen, so kann es von Vorteil sein, wenn diese wäßrigen Aniontenside in das erfindungsgemäße Additiv eingebracht werden. Erfindungsgemäß sind aber Alkylbenzolsulfonate als Inhaltsstoffe der Additive ausgeschlossen. Eine genauere Beschreibung der möglicherweise einsetzbaren Aniontenside erfolgt weiter unten. Der Gehalt der erfindungsgemäßen Additive an nicht Alkylbenzolsulfonat-haltigen Aniontensiden beträgt vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%.

[0034] Neben den in flüssiger und insbesondere in wäßriger Form eingebrachten Inhaltsstoffe sind in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung aber auch feste Füllstoffe und Trägersalze Bestandteile der Additive. Wie eingangs beschrieben eignen sich hierzu weniger anorganische Buildersubstanzen wie kristalline schichtförmige Silikate, insbesondere Disilikate wie SKS 6®, Zeolith P wie Zeolith MAP® oder Silikate mit verzögerter Desintegration (genauere Beschreibung siehe unten). Ebenso soll der Gehalt an Zeolith A (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% und insbesondere 0 bis 5 Gew.-% betragen. Geeignete feste Träger sind aber anorganische Salze wie beispielsweise Natrium- und/oder Kaliumsalze von Carbonaten, Bicarbonaten, Sesquicarbonaten, Sulfaten, Bisulfaten und üblichen Wassergläsern, die zumindest auch partiell in wäßriger Form in das Verfahren zur Herstellung der Additive eingebracht werden können. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung machen diese anorganischen Trägersalze weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 40 Gew.-% der erfindungsgemäßen Additive aus.

[0035] Mögliche weitere Inhaltsstoffe der Additive sind Vergrauungsinhibitoren, welche die Aufgabe haben, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

[0036] Die erfindungsgemäßen Additive weisen je nach Art ihrer Herstellung unterschiedliche Schüttgewichte zwischen etwa 250 bis etwa 900 g/l, wobei aber Schüttgewichte oberhalb von 400 g/l und insbesondere oberhalb von 500 g/l insbesondere bevorzugt sind. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Additive (nach dem

Trocknen) weniger als 10 Gew.% und vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% freies Wasser auf. Besonders bevorzugt ist dabei sogar, daß die Gesamtmenge an Wasser, also die Summe aus chemisch und/oder physikalisch gebundenem und nicht-gebundenem, also freiem Wasser sogar weniger als 10 Gew.-% und insbesondere sogar weniger als 5 Gew.-% ausmacht. Die Additive weisen typische granulare Strukturen auf, wobei sie optional - beispielsweise wenn sie als

Additive zu nahezu kugelförmigen Partikeln eingesetzt werden sollen - verrundet werden können.
[0037] Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sehen auch vor, daß die Additive - abgesehen von Wasser und Restbestandteilen/Salzen, welche aus den eingesetzten Lösungen in die Additive eingeschleppt wurden - zu mindestens 90 Gew.-% aus nicht mehr als 7 verschiedenen Bestandteilen, vorzugsweise zu mindestens 92 Gew.-% aus nicht mehr als 5 verschiedenen Bestandteilen bestehen. Dabei werden beispielsweise 2 verschiedene optische Aufheller, die in herkömmlichen Verfahren separat dosiert werden, als 2 verschiedene Bestandteile angesehen.

[0038] Ein bevorzugtes Additiv enthält organische, vorzugsweise (co-)polymere Cobuilder, 1 bis 3 optische Aufheller, nichtionisches Tensid und/oder Seife, 1 bis 2 unterschiedliche Phosphonate sowie 1 bis 2 Feststoffe als Füllsalze und Träger, vorzugsweise Carbonat, Bicarbonat, Sulfat, Bisulfat oder Mischungen daraus.

[0039] Ein besonders bevorzugtes Additiv enthält zwingend (co-)polymere Polycarboxylate, nichtionisches Tensid und/oder Seife, 1 bis 3 Bestandteile ausgewählt aus optischen Aufhellern und Phosphonaten sowie Natrium- und/oder Kaliumcarbonat, wobei die Summe der Gehalte an (co-)polymerem Polycarboxylat und dem Carbonat zwischen 70 und 85 Gew.% ausmachen, und wobei zwingend optische Aufheller anwesend sind.

[0040] Eine Oberflächenmodifizierung zur Verbesserung des Rieselverhaltens ist im allgemeinen nicht erforderlich, kann aber zur Erhöhung des Schüttgewichts der Additive von Interesse sein. Hier können die üblichen feinteiligen, aus dem Stand der Technik bekannten Oberflächenmodifizierer wie Zeolith A, X und/oder P, Kieselsäuren und Kieselsäure-Derivate, Calciumstearat etc. und Mischungen aus diesen eingesetzt werden. Die Menge des optional eingesetzten Oberflächenmodifizierers Zeolith A ist dabei in die maximal im Additiv einsetzbare Menge an Zeolith A bereits eingerechnet.

[0041] Die Additive lassen sich nach jedem der bekannten Verfahren wie Sprühtrocknung, Granulierung mit Wasser als Granulierhilfsmittel und Trocknung sowie Kompaktierung und Trocknung herstellen. Gegebenenfalls kann anschließend eine Nachbehandlung mit weiteren Inhaltsstoffen in fester und/oder flüssiger Form erfolgen. Welches Herstellungsverfahren gewählt wird, ist abhängig von der Menge an Wasser, die durch die in wäßriger Form eingesetzten Rohstoffe und gegebenenfalls Compounds bereitgestellt wird. So bietet sich bei Wassermengen oberhalb 30 Gew.%, bezogen auf die zu trocknende Mischung, auf jeden Fall die Sprühtrocknung an. Bei Wassergehalten bis zu 10 Gew.% ist im allgemeinen auch eine Granulierung ohne Schwierigkeiten möglich. Bei Wassergehalten, welche zwischen 10 und 30 Gew.% liegen, bleibt es dem Fachmann überlassen, das wirkungsvollste Verfahren zur Herstellung der Additive auszuwählen.

[0042] Insbesondere (co-)polymere Polycarboxylate sind in wäßriger Form im Handel erhältlich. Als weitere organische Buildersubstanz können Citronensäure und Citrat als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Säure und Salz der Citronensäure können allerdings auch als Feststoff zugegeben werden. Diese organischen Buildersubstanzen sowie Farbstofflösungen, gegebenenfalls aber auch Lösungen der Sequestrierer, der optischen Aufheller und der Vergrauungsinhibitoren und Verfärbungsinhibitoren, beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, optional aber auch Wasserglaslösungen, Fettsäuren und nichtionische Tenside, insbesondere bei Raumtemperatur oder bis 30 °C flüssige nicht-ionische Tenside, vor allem Fett- oder Oxoalkoholethoxylate (nähere Beschreibung siehe unten) stellen die flüssigen Zubereitungsformen für die Herstellung der erfindungsgemäßen Additive. Aus ökonomischen Gründen gilt, daß bei den wäßrigen Zubereitungsformen möglichst hoch konzentrierte Lösungen bzw. Dispersionen eingesetzt werden.

[0043] Als feste Bestandteile dienen beispielsweise - wie oben bereits angedeutet - Citronensäure bzw. Citrat, Alkalimetallseifen und die weiteren möglichen anorganischen Füll- und Trägersalze, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumsulfat.

[0044] Die festen und flüssigen Bestandteile werden miteinander vermischt, wobei es im Prinzip unerheblich ist, ob zunächst alle flüssigen Bestandteile vorgelegt und die Feststoffe hineingemischt werden, ob erst alle Feststoffe vorgelegt und die flüssigen Bestandteile zugemischt werden oder ob eine ganz beliebige Reihenfolge der Zugabe erfolgt. Aus verfahrenswirtschaftlichen Gründen werden jedoch vorzugsweise zunächst die Feststoffe vorgelegt und anschließend die Flüssigkeiten zugemischt. Die Trocknung erfolgt entweder durch Sprühtrocknung eines Slurries oder in herkömmlichen Trockenvorrichtung nach einer durchgeführten Granulierung oder Kompaktierung, wobei der Einsatz von Wirbelschichttrocknern bevorzugt ist. Falls gewünscht - siehe oben - kann im Anschluß an die Trocknung noch eine Oberflächenmodifizierung nach den bekannten Verfahren des Standes der Technik erfolgen. Dabei kann die Oberfläche in bekannter Weise mit feinteiligen Pulvern überzogen werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung dienen die erfindungsgemäßen Additive, insbesondere die sprühgetrockneten Additive als Träger für weitere Flüssigkeiten, insbesondere für nichtionische Tenside, kationische Tenside und/oder flüssige bis wachsartige Schauminhibitoren auf Silikon- oder Paraffinbasis in einem anschließenden Granulations- bzw. Kompaktierungsschritt.

[0045] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein pulverförmiges bis granulares Wasch- oder Reinigungsmittel - wobei im Rahmen dieser Erfindung auch extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel zu den granularen Wasch- oder Reini-

gungsmitteln gezählt werden-, welches das erfindungsgemäße Additiv enthält, aber frei von Alkylbenzolsulfonaten ist und Zeolith A nicht in Mengen oberhalb 10 Gew.%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, aufweist. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, daß die Mittel Zeolith A nur in Mengen bis zu 8 Gew.%, vorteilhafterweise bis zu 5 Gew.-% und insbesondere 1 bis 3 Gew.-% enthalten oder sogar Zeolith A-frei sind. Da in einer bevorzugten Ausführungsform das erfindungsgemäße Additiv alle Bestandteile enthält, die zur Herstellung des fertigen Mittels in wäßriger Form eingesetzt werden, stellt ein Wasch- oder Reinigungsmittel, welche ein derartiges Additiv, das alle in wäßriger Form eingesetzten Rohstoffe bzw. Compounds enthält, eine weitere bevorzugte Ausführungsform dar. Die Wasch- oder Reinigungsmittel können nach jedem der bekannten Verfahren hergestellt werden, wobei die Sprühtrocknung aus der gegebenen Problemstellung heraus im wesentlichen ausgeschlossen sein soll. Bevorzugte Herstellungsverfahren sind herkömmliche Granulierungen, Kompaktierungen und Extrusionen, wobei die erfindungsgemäßen Additive entweder als separate Komponente nachträglich zu dem Mittel zugemischt werden oder eine Einsatzkomponente in dem gewählten Herstellungsverfahren darstellen. Insbesondere ist es bevorzugt, daß die erfindungsgemäßen Additive als Einsatzkomponente in einem Extrusionsverfahren - vorteilhafterweise in einem Extrusionsverfahren gemäß der Lehre des europäischen Patents 0 486 592 B1 oder der älteren deutschen Patentanmeldung P 196 38 599.7 - eingesetzt werden.

[0046] Zusätzlich zu den bereits genannten Inhaltsstoffen der erfindungsgemäßen Additive können die Wasch- oder Reinigungsmittel folgende Inhaltsstoffe aufweisen, wobei die Erfindung nicht auf die genannten Inhaltsstoffe beschränkt ist.

[0047] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate (unter Ausschluß der Alkylbenzolsulfonate) und Sulfate eingesetzt.

[0048] Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen beispielsweise Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht.

[0049] Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden.

[0050] Geeignet sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

[0051] Weitere geeignete Anionentenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Die Sulfierprodukte stellen ein komplexes Gemisch dar, das Mono-, Di- und Triglyceridsulfonate mit α -ständiger und/oder innenständiger Sulfonsäuregruppierung enthält. Als Nebenprodukte bilden sich sulfonierte Fettsäuresalze, Glyceridsulfate, Glycerinsulfate, Glycerin und Seifen. Geht man bei der Sulfierung von gesättigten Fettsäuren oder gehärteten Fettsäureglycerinestergemischen aus, so kann der Anteil der α -sulfonierten Fettsäure-Disalze je nach Verfahrensführung durchaus bis etwa 60 Gew.% betragen.

[0052] Bevorzugte Anionentenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈- bis C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0053] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate und C₁₄-C₁₆-Alkylsulfate insbesondere bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukt der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Anionentenside.

[0054] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0055] Als weitere anionische Tenside kommen die bereits oben genannten Seifen in Betracht. Sie werden, falls sie

nicht vollständig über das erfindungsgemäße Additiv in die Mittel eingearbeitet werden, vorzugsweise nachträglich zugemischt.

[0056] Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0057] Der Gehalt der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel an anionischen Tensiden beträgt vorzugsweise insgesamt 10 bis 45 Gew.-%, wobei es bevorzugt ist, daß Alk(en)ylsulfate bzw. 2,3-Alkylsulfate in Mengen von 10 bis 40 Gew.-% enthalten sind. Die bevorzugten Aniontenside sind Alk(en)ylsulfate und/oder 2,3-Alkylsulfate, welche Alkylbenzolsulfonate aus anwendungstechnischer Sicht in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln ohne Leistungseinbußen zu ersetzen vermögen.

[0058] Zusätzlich zu den bereits genannten nichtionischen Tensiden, die Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Additive, aber auch außerhalb der Additive in den Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten sein können, sind an dieser Stelle vor allem Alkylglykoside, Polyhydroxyfettsäureamide und insbesondere hier die Glucamide, ethoxylierte Fettsäuremethylester und Aminoxide zu nennen.

[0059] Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad $\times$, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0060] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Besonders bevorzugt sind C_{12} - C_{18} -Fettsäuremethylester mit durchschnittlich 3 bis 15 EO, insbesondere mit durchschnittlich 5 bis 12 EO.

[0061] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0062] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der R^2CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^3 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

[0063] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^4 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^5 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_1 - C_4 -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette

mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0064] Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen und zwei hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden jedoch unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur dimere, sondern auch trimere Tenside verstanden.

[0065] Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate gemäß der internationalen Patentanmeldung WO-A-96/23768. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 13 391 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen.

[0066] Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in den internationalen Patentanmeldungen WO-A-95/19953, WO-A-95/19954 und WO95-A-/19955 beschrieben werden.

[0067] Als Buildersubstanzen kommen vor allem Zeolith P, gegebenenfalls auch X, kristalline schichtförmige (Di-) Silikate und amorphe Silikate mit verzögerter Desintegration in Betracht. Zeolith A wird - falls überhaupt - nur in den bereits obengenannten Mengen eingesetzt.

[0068] Kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2,3 oder 4 sind, sind als geeignete Substitute für Phosphate und Zeolithe bekannt. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

[0069] Zu den bevorzugten Buildersubstanzen gehören auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundingierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

[0070] Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fett-auswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nicht-ionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykoterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

[0071] Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate,

amorphe Silikate oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und amorphes Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, eingesetzt.

[0072] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.% und insbesondere 10 bis 20 Gew.%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

[0073] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxylbenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE-A-196 16 693 und DE-A-196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO-A-94/27970, WO-A-94/28102, WO-A-94/28103, WO-A-95/00626, WO-A-95/14759 und WO-A-95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/14075 beschriebenen Acyl-lactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung D E-A-44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

[0074] Der Bleichaktivator kann in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen oder, gegebenenfalls unter Einsatz von Hilfsmitteln, insbesondere Methylcellulosen und/oder Carboxymethylcellulosen, granuliert oder extrudiert/pelletiert worden sein und gewünschtenfalls weitere Zusatzstoffe, beispielsweise Farbstoff, enthalten. Vorzugsweise enthält ein derartiges Granulat über 70 Gew.-%, insbesondere von 90 bis 99 Gew.-% Bleichaktivator. Vorzugsweise wird ein Bleichaktivator eingesetzt, der unter Waschbedingungen Peressigsäure bildet.

[0075] Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP-A-0 446 982 und EP-A-0 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 20 267 bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 20 411 bekannten Kobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Kobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 272 030 beschriebenen Kobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift EP-A-0 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift EP-A-0 443 651 oder den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 458 397, EP-A-0 458 398, EP-A-0 549 271, EP-A-0 549 272, EP-A-0 544 490 und EP-A-0 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 13 103 und der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/27775 bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, eingesetzt.

[0076] Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen

hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

[0077] Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Auch Oxireduktasen sind geeignet.

[0078] Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

[0079] Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.% betragen.

Beispiele

[0080] Es wurde ein Granulat 1 durch Sprühtrocknung und anschließende Nachbehandlung hergestellt, welches folgende Zusammensetzung enthielt: 51,40 Gew.-% copolymeres Natriumsalz der Acrylsäure und der Maleinsäure (Sokalan CP 5®, Handelsprodukt der BASF, Bundesrepublik Deutschland; eingesetzt als 40 Gew.-%ige wässrige Lösung), 7,02 Gew.-% Talgfettalkohol mit 5 EO, 8,16 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Natriumfettsäureseife, 27,14 Gew.-% Natriumcarbonat (eingesetzt als Feststoff), 2,01 Gew.-% Bis((4-anilino-6-morpholino-s-triazin-2-yl)amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure-dinatriumsalz (eingesetzt als wässrige Suspension), 2,77 Gew.-% sonstige Salze und Wasser sowie 1,50 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 7 EO, welcher nachträglich aufgesprüht wurde. Dieses Granulat 1 wies ein Schüttgewicht von 250 g/l auf.

[0081] 100 Gew.-Teile des Granulats 1 wurden in einem weiteren nachfolgenden Schritt mit 4,60 Gew.-Teilen einer 40 Gew.-%igen wässrigen Lösung von 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat besprüht. Das erhaltene Granulat 2 wies ein Schüttgewicht von 410 g/l auf. Eine weitere Trocknung oder eine Oberflächensmodifizierung mit feinteiligen Feststoffen waren zur Verbesserung der Rieselfähigkeit nicht erforderlich, erhöhten aber das Schüttgewicht. Wurde das Phosphonat als wässrige Lösung in den sprühtrocknenden Slurry eingearbeitet, so wurde ein Granulat 1* erhalten, welches ebenfalls ein erhöhtes Schüttgewicht von etwa 410 g/l aufwies.

[0082] Das Granulat 3 wurde durch Granulierung und anschließende Trocknung einer wässrigen Lösung von Sokalan CP 5®, bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur flüssigen nichtionischen Tensiden, Fettsäureseife (siehe oben), Natriumcarbonat und 2 verschiedenen optischen Aufhellern Bis((4-anilino-6-morpholino-s-triazin-2-yl)amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure-dinatriumsalz und Bis(2-sulfoäthyl)biphenyl-dinatriumsalz hergestellt. Der Gehalt an Polymer betrug nach der Trocknung 49,1 Gew.%, an Natriumcarbonat 27,4 Gew.-%, an optischen Aufhellern 2,88 Gew.%, an Seife 7,80 Gew.% und an nichtionischen Tensiden 8,50 Gew.%. Der Rest bestand aus Wasser und sonstigen Salzen. Das Schüttgewicht von Granulat 3 betrug 580 g/l.

[0083] Granulat 3 eignete sich als separate nachträgliche Zumischkomponente in schweren Wasch- oder Reinigungsmitteln mit Schüttgewichten zwischen 500 und 900 g/l. Die Granulate 1 bis 3 eigneten sich auch als feste Einsatzkomponente in Granulier- oder Kompaktierverfahren zur Herstellung schwerer Wasch- oder Reinigungsmittel. Insbesondere waren die Granulate 1 bis 3 geeignet, in Extrusionsverfahren gemäß der Lehren des europäischen Patents 0 486 592 oder der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 38 599 eingesetzt zu werden.

Patentansprüche

1. Additiv für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln, **dadurch gekennzeichnet, daß es**

- 20 bis 80 Gew.-% organische Buildersubstanzen,
- 2 bis 5 Gew.-% optische Aufheller sowie
- Seife und/oder Alkenylbernsteinsäure salze

und gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln enthält, wobei Alkylbenzolsulfonate ausgeschlossen sind und der Gehalt der Additive an Zeolith A nicht mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, beträgt.

2. Additiv nach Anspruch 1. **dadurch gekennzeichnet, daß** 30 bis 70 Gew.-% organische Buildersubstanzen und unter besonderer Bevorzugung 40 bis 60 Gew.-% (co-)polymere Polycarboxylate enthält.

3. Additiv nach einem der Ansprüche 1 oder 2. **dadurch gekennzeichnet, daß** es 5 bis 10 Gew.-% Seife enthält

4. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 2 bis 15 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% nichtionische Tenside enthält

5. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gehalt an anorganischen Salzen, insbesondere an Natrium- und/oder Kaliumcarbonat, weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 40 Gew.-% beträgt.

6. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Gesamtmenge an Wasser weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% ausmacht.

7. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** es, abgesehen von Wasser und Restbestandteilen/Salzen, welche aus den eingesetzten Lösungen in die Additive eingeschleppt wurden, zu mindestens 90 Gew.-% aus nicht mehr als 7 verschiedenen Bestandteilen besteht.

8. Verfahren zur Herstellung eines Additivs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7. **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens ein Teil der organischen Buildersubstanzen und mindestens ein weiterer Inhaltsstoff, ausgewählt aus Sequestriermitteln und optischen Aufhellern, in wäßriger Form vorgelegt, gegebenenfalls mit Feststoffen vermischt, getrocknet werden und gegebenenfalls anschließend mit Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln in flüssiger und/oder fester Form nachbehandelt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Additiv durch Sprühtrocknung hergestellt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die sprühgetrockneten Additive als Träger für weitere Flüssigkeiten, insbesondere für nichtionische Tenside, kationische Tenside und/oder flüssige bis wachsartige Schauminhibitoren auf Silikon- oder Paraffinbasis in einem anschließenden Granulations- bzw. Kompaktierungsschritt eingesetzt werden.

11. Wasch- oder Reinigungsmittel, **dadurch gekennzeichnet, daß** es ein Additiv gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält, aber frei von Alkylbenzolsulfonaten ist und Zeolith A nicht in Mengen oberhalb 10 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, aufweist

12. Mittel nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Zeolith A in Mengen bis zu 8 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-% enthält und insbesondere Zeolith A-frei ist oder 1 bis 3 Gew.-% Zeolith A enthält

13. Mittel nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** es ein Additiv enthält, welches alle in dem Wasch- oder Reinigungsmittel in wäßriger Form eingesetzten Rohstoffe bzw. Compounds enthält.

14. Mittel nach einem der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** es das Additiv gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als separate und nachträglich zugemischte Komponente enthält.

15. Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 11 bis 14, **dadurch**

gekennzeichnet, daß ein Additiv gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als separate und nachträglich zugemischte Komponente eingesetzt wird.

- 5 16. Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 11 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Additiv gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Einsatzkomponente in einem Granulierungsverfahren, Kompaktierungsverfahren oder Extrusionsverfahren eingesetzt wird.

10 Claims

1. Additive for use in laundry detergents or cleaning compositions, **characterized in that** it comprises

- 15 - 20 to 80% by weight of organic builder substances,
- 2 to 5% by weight of optical brighteners and
- soap and/or alkenylsuccinate salts

and optionally further ingredients of laundry detergents and cleaning compositions with the exclusion of alkylbenzenesulfonates, and the content in the additives of zeolite A is not more than 10% by weight based on anhydrous active substance.

- 20 2. Additive according to Claim 1, **characterized in that** it contains 30 to 70% by weight of organic builder substances and, with particular preference, 40 to 60% by weight of (co)polymeric polycarboxylates.

- 25 3. Additive according to one of Claims 1 and 2, **characterized in that** it contains 5 to 10% by weight of soap.

4. Additive according to one of Claims 1 to 3, **characterized in that** it contains 2 to 15% by weight, preferably 5 to 10% by weight, of nonionic surfactants.

- 30 5. Additive according to one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the content of inorganic salts, in particular of sodium carbonate and/or potassium carbonate, is less than 50% by weight, preferably less than 40% by weight.

6. Additive according to one of Claims 1 to 5, **characterized in that** the total amount of water makes up less than 10% by weight, preferably less than 5% by weight.

- 35 7. Additive according to one of Claims 1 to 6, **characterized in that** it, apart from water and residual constituents/salts which have been entrained into the additives from the solutions used, consists to an extent of at least 90% by weight of not more than 7 different constituents.

- 40 8. Process for producing an additive according to one of Claims 1 to 7, **characterized in that** at least a portion of the organic builder substances and at least one further ingredient selected from sequestrants and optical brighteners are initially charged in aqueous form, optionally mixed with solids and dried, and optionally subsequently aftertreated with ingredients of laundry detergents or cleaning compositions in liquid and/or solid form.

- 45 9. Process according to Claim 8, **characterized in that** the additive is produced by spray-drying.

10. Process according to Claim 8 or 9, **characterized in that** the spray-dried additives are used as carriers for further liquids, in particular for nonionic surfactants, cationic surfactants and/or liquid to wax-like foam inhibitors based on silicone or paraffin in a subsequent granulation or compacting step.

- 50 11. Laundry detergent or cleaning composition, **characterized in that** it comprises an additive according to one of Claims 1 to 7 but is free of alkylbenzenesulfonates and does not comprise zeolite A in amounts above 10% by weight based on anhydrous active substance.

- 55 12. Composition according to Claim 11, **characterized in that** it comprises zeolite A in amounts of up to 8% by weight, preferably up to 5% by weight and is in particular zeolite A-free or comprises from 1 to 3% by weight of zeolite A.

13. Composition according to Claim 11 or 12, **characterized in that** it comprises an additive which comprises all raw materials or compounds used in aqueous form in the laundry detergent or cleaning composition.

14. Composition according to one of Claims 11 to 13, **characterized in that** it comprises the additive according to one of Claims 1 to 7 as a separate and subsequently admixed component.
15. Process for producing a laundry detergent or cleaning composition according to one of Claims 11 to 14, **characterized in that** an additive according to one of Claims 1 to 7 is used as a separate and subsequently admixed component.
16. Process for producing a laundry detergent or cleaning composition according to one of Claims 11 to 14, **characterized in that** an additive according to one of Claims 1 to 7 is used as a starting component in a granulation process, compacting process or extrusion process.

Revendications

1. Additif pour la mise en oeuvre dans des produits de lavage ou de nettoyage, **caractérisé en ce qu'il** contient
- 20 à 80% en poids de substances builder organiques,
 - 2 à 5% en poids d'azurants optiques ainsi que
 - du savon et/ou des sels de l'acide alcénylsuccinique
- et éventuellement des ingrédients supplémentaires de produits de lavage ou de nettoyage, les alkylbenzène-sulfonates étant exclus, et la teneur des additifs en zéolite A n'étant pas supérieure à 10% en poids, par rapport à la substance active anhydre.
2. Additif selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** contient 30 à 70% en poids de substance builder organique, et avec une préférence particulière de 40 à 60% en poids de polycarboxylates (co)polymères.
3. Additif selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'il** contient 5 à 10% en poids de savon.
4. Additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'il** contient 2 à 15% en poids, de préférence 5 à 10% en poids de tensio-actifs non ioniques.
5. Additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la teneur en sels inorganiques, en particulier en carbonate de sodium et/ou de potassium, est inférieure à 50% en poids, de préférence inférieure à 40% en poids.
6. Additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la quantité totale d'eau représente moins de 10% en poids, de préférence moins de 5% en poids.
7. Additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'à** l'exception d'eau et de composants résiduels/sels, lesquels ont été entraînés dans les additifs à partir des solutions mises en oeuvre, il est constitué à au moins 90% en poids de pas plus de 7 composants différents.
8. Procédé de préparation d'un additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'au** moins une partie des substances builder organiques et au moins un ingrédient supplémentaire choisi parmi les agents séquestrants et les azurants optiques, se présentent sous forme aqueuse, mélangés éventuellement avec des solides, sont séchés, puis éventuellement traités ultérieurement avec des ingrédients de produits de lavage ou de nettoyage, sous une forme liquide et/ou solide.
9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** l'additif est préparé à l'aide d'un séchage par pulvérisation.
10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, **caractérisé en ce que** les additifs séchés par pulvérisation sont mis en oeuvre en tant que véhicules pour des liquides supplémentaires, en particulier pour des tensio-actifs non ioniques, des tensio-actifs cationiques, et/ou des agents anti-mousse liquides jusqu'à cireux, à base de silicone ou de paraffine, dans une étape suivante de granulation ou de compactage.
11. Produit de lavage ou de nettoyage, **caractérisé en ce qu'il** contient un additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, mais **en ce qu'il** est exempt d'alkylbenzène-sulfonates et ne présente pas de zéolite A en des quantités supérieures à 10% en poids, par rapport à la substance active anhydre.

12. Produit selon la revendication 11, **caractérisé en ce qu'il** contient de la zéolite A en des quantités allant jusqu'à 8% en poids, de préférence jusqu'à 5% en poids, et en particulier **en ce qu'il** est exempt de zéolite A ou contient de 1 à 3% en poids de zéolite A.

5 13. Produit selon la revendication 11 ou 12, **caractérisé en ce qu'il** contient un additif qui contient toutes les matières premières ou compounds mis en oeuvre sous forme aqueuse dans le produit de lavage ou de nettoyage.

10 14. Produit selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, **caractérisé en ce qu'il** contient l'additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, sous la forme de composant séparé et ajouté ultérieurement en mélangeant.

15 15. Procédé de préparation d'un produit de lavage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, **caractérisé en ce qu'un** additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 est mis en oeuvre en tant que composant séparé et ajouté ultérieurement en mélangeant.

20 16. Procédé de préparation d'un produit de lavage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, **caractérisé en ce qu'un** additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 est mis en oeuvre en tant que composant d'utilisation dans un procédé de granulation, un procédé de compactage, ou un procédé d'extrusion.

25

30

35

40

45

50

55