

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 961 823 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

30.10.2002 Patentblatt 2002/44

(51) Int Cl.7: **C11D 3/39**, C11D 17/00

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP98/00474

(21) Anmeldenummer: **98905366.5**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(22) Anmeldetag: **29.01.1998**

WO 98/035009 (13.08.1998 Gazette 1998/32)

(54) **PH-GESTEUERTE FREISETZUNG VON WASCHMITTELKOMPONENTEN**

PH-CONTROLLED RELEASE OF DETERGENT COMPONENTS

LIBERATION A PH CONTROLE DE CONSTITUANTS DETERGENTS

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **07.02.1997 DE 19704634**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

08.12.1999 Patentblatt 1999/49

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**

40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

• **GASSENMEIER, Thomas**

D-40229 Düsseldorf (DE)

• **MILLHOFF, Jürgen**

D-40211 Düsseldorf (DE)

• **MÜLLER-KIRSCHBAUM, Thomas**

D-42653 Solingen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 651 053

DE-A- 2 916 416

FR-A- 2 180 864

US-A- 2 992 186

EP 0 961 823 B1

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).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft beschichtete feste Waschmittelbestandteile und Waschmittelzusammensetzungen, die diese beschichteten Bestandteile enthalten. Speziell betrifft die Erfindung Waschmittelzusammensetzungen, die einen ihrer Inhaltsstoffe zeitverzögert und kontrolliert an die Waschflotte abgeben, wobei die Steuerung der Freisetzung über den pH-Wert der Waschflotte erfolgt.

[0002] Die kontrollierte Freisetzung einzelner Waschmittelbestandteile zu bestimmten Zeitpunkten des Waschvorgangs ist aus ökonomischer und ökologischer Sicht vorteilhaft und dementsprechend Gegenstand intensiver Forschungsarbeit. Während prinzipiell jeder einzelne Waschmittelbestandteil durch geeignete physikalische und/oder chemische Maßnahmen zu einem bestimmten Zeitpunkt freigesetzt werden kann, ist diese kontrollierte Freisetzung insbesondere im Rahmen des Zusammenspiels von Bleiche und enzymatischer Reinigung von herausragender Bedeutung. Die meisten Veröffentlichungen befassen sich daher mit der Lösung des Problems, Bleiche und enzymatische Reinigung zeitlich voneinander zu trennen, da die aggressiven Bleichmittel die Enzyme inaktivieren oder gar zerstören. Hierbei sind prinzipiell zwei Wege denkbar: Verzögerte Freisetzung der Bleiche, so daß die enzymatische Reinigung abgeschlossen ist, bevor die Bleichmittel in der Waschflotte freigesetzt werden, oder aber verzögerte Freisetzung der Enzyme, wenn der Bleichprozeß bereits nahezu abgeschlossen ist. Da die Bleichmittel überschüssiges Enzym zerstören und so dessen Verbleib auf der Wäsche verhindern (Geruchsbildung), wird meist der erste Weg gewählt. Ein weiterer Vorteil, der aus der Beschichtung der Bleichmittelteilechen resultiert, ist die erhöhte Lagerstabilität, da nicht beschichtete Bleichmittel bei längerer Lagerung insbesondere an feuchter Luft schnell hydrolysiert werden und die Waschmittelzusammensetzungen so an Waschkraft einbüßen.

[0003] Für die Beschichtung der Waschmittelinhaltsstoffe bieten sich zahlreiche Mittel an. Hierbei können abhängig vom Mittel die unterschiedlichsten Faktoren wie die Temperatur oder die Hydrolyse des Hüllmaterials zur Freisetzung genutzt werden. Ein Schmelzcoating, das die Hülle erst ab einer bestimmten Temperatur durchlässig werden läßt, ist wegen der heute bevorzugten niedrigen Waschttemperaturen schwierig zu realisieren, da bei niedrigen Erweichungstemperaturen Probleme wie Verklumpungen auftreten. Hüllmaterialien, die durch bloße Feuchtigkeit hydrolysieren, haben ebenfalls Nachteile hinsichtlich der Lagerstabilität der Mittel. Es muß also nach einem Hüllmaterial gesucht werden, das einerseits bei bestimmten Bedingungen in der Waschflotte schnell und ohne Beeinträchtigung des Waschvorgangs löslich ist, andererseits aber so stabil ist, daß eine Lagerung problemlos möglich ist.

[0004] Wasch- und Bleichmittelzusammensetzungen, die eine Wasserstoffperoxidquelle und einen Peroxysäure-Bleichmittelvorläufer (Bleichaktivator) enthalten und in der Waschflotte einen Anfangs-pH-Wert im Alkalischen (pH 10 - 11) liefern, sowie die verzögerte Freisetzung von Säure in die Waschflotte, um zu einem erniedrigten pH-Wert in der Flotte zu gelangen, sind im Stand der Technik beschrieben und beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 290 081 (Unilever) und EP-A-0 396 287 (Clorox) veröffentlicht.

[0005] Die verzögerte Freisetzung einzelner Bestandteile in bleichmittelhaltigen Waschmittelzusammensetzungen ist in einer Reihe von Patentschriften erwähnt. Die internationalen Patentanmeldungen WO95/28454 (Procter & Gamble) sowie die Serie von WO95/28464 bis WO95/28469 (alle Procter & Gamble) und die WO95/28473 (Procter & Gamble) offenbaren bleichmittelhaltige Waschmittelzusammensetzungen, die einen Wasserstoff-peroxid-Vorläufer und einen Peroxysäurevorläufer enthalten, wobei die Abgabe der Peroxysäure so kontrolliert erfolgt, daß 50% der Peroxysäurekonzentration (sogenannter T50-Test) zwischen 180 und 480 Sekunden erreicht ist. Die kontrollierte Abgabe der Bestandteile wird durch Coating einzelner Bestandteile, definierte Teilchengrößen, Kompaktierung sowie mechanische oder manuelle Zugabe erreicht. In den einzelnen Anmeldungen variieren die jeweils beschichteten Inhaltsstoffe: So ist in der WO95/28464 die Abgabe der Persäure gegenüber der Abgabe eines Komplexbildners verzögert, in der WO95/28465 wird die Abgabe der Persäure gegenüber der Abgabe eines Builders verzögert und in der WO95/28467 wird vor der Abgabe der Persäure ein Enzym freigesetzt. Die WO95/28466 beschreibt die verzögerte Abgabe eines Enzyms im Vergleich zur Abgabe eines Tensids und die WO95/28468 bzw. WO95/28469 beschreiben Waschmittelzusammensetzungen, in denen die Abgabe eines Enzyms gegenüber der Abgabe eines Komplexbildners für Schwermetallionen bzw. gegenüber einem wasserlöslichen Builder verzögert ist. Die systematische kontrollierte Freisetzung einzelner Inhaltsstoffe durch Steuerung des pH-Werts wird in keiner Patentanmeldung dieser Serie beschrieben.

[0006] Ebenso ist die Beschichtung von Bleichmitteln oder Bleichaktivatoren im Stand der Technik gut bekannt. Die US-Patentschrift 5,000,869 (Safe Aid Products) beschreibt Waschmittelzusammensetzungen, die eine beschichtete und pH-gesteuert freigesetzte halogenierte Glycoluril-Verbindung enthalten. Das Bleichmittel ist hierbei mit einem Polymer beschichtet, das sich oberhalb von pH 6, vorzugsweise zwischen pH 7,2 bis 11, löst.

[0007] Die WO94/15010 (Procter&Gamble) offenbart die Beschichtung von TAED mit wasserlöslichen sauren Polymeren, wobei die Beschichtung in Form einer Schmelze, durch Bedüsen oder in Form von Lösungen und Dispersionen aufgebracht werden kann, und beschreibt auch den gleichzeitigen Einsatz von Percarbonat, das vorzugsweise ebenfalls beschichtet ist. Das saure Polymer weist dabei eine Löslichkeit von mindestens 5 g/l bei 20°C auf.

[0008] Die EP-A-0 651 053 (Procter&Gamble) beschreibt Waschmittelzusammensetzungen, die ein mit Alkalime-

tallsulfat und -carbonat beschichtetes Alkalimetallpercarbonat, einen Bleichaktivator und ein verzögert freizusetzendes (beschichtetes) Acidifizierungsmittel enthalten, so daß der pH-Wert der Waschflotte (1%ige Lösung bei 20°C) anfangs 9,5 bis 13 beträgt, während er nach vollständiger Freisetzung des Acidifizierungsmittels bei 7 bis 9,3 liegt. Die Zeit zur kompletten Freisetzung des Acidifizierungsmittels liegt dabei im Bereich von 30 Sekunden bis zu 10 Minuten. Erst bei

Unterschreitung einer pH-Schwelle wird die Beschichtung des Percarbonats angegriffen und aufgelöst, so daß die Bleichwirkung eintritt.

[0009] Die FR-A-2 180 864 offenbart—ein Wasch- und Reinigungsmittel, das neben anderen Inhaltsstoffen eine beschichteten pH-Regulator sowie beschichtete Enzyme aufweist, so daß der pH-Regulator den für das Enzym optimalen pH-Wert einstellen kann. Die Freisetzung von pH-Regulator und Enzym erfolgt gleichzeitig oder mit kurzer zeitlicher Verzögerung.

[0010] Beschichtete Bleichmittel, die erst bei einem steigenden pH-Wert in der Waschflotte freigesetzt werden, sind im Stand der Technik nicht beschrieben.

[0011] Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein System zu entwickeln, das die pH-gesteuerte Freisetzung von Waschmittelbestandteilen, insbesondere Bleichmitteln, ermöglicht und dabei die Freisetzung im alkalischen Medium erfolgen läßt.

[0012] Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Waschverfahren zum Waschen von textilen Geweben unter Einsatz einer festen, teilchenförmigen Waschmittelzusammensetzung, wobei der pH-Wert der Waschflotte nach Auflösung des Mittels unter 8 liegt und beim Fortschreiten des Waschvorgangs durch Auflösung eines beschichteten Alkalisierungsmittels auf Werte über 8,5 steigt, die eine Freisetzung eines speziell beschichteten Inhaltsstoffes und eine zeitlich verzögerte Wirkung dieses Inhaltsstoffes ermöglichen.

[0013] In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird als Alkalisierungsmittel ein Bleichmittel, vorzugsweise Natriumpercarbonat, eingesetzt, während als speziell beschichteter Inhaltsstoff ein Bleichaktivator, vorzugsweise Tetraacetylenhydramin (TAED), Verwendung findet.

[0014] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine feste, teilchenförmige Waschmittelzusammensetzung, enthaltend

- a) 1 bis 40 Gew.-% eines beschichteten Bleichmittels,
- b) 0,5 bis 15 Gew.-% eines Bleichaktivators,
- c) 0,1 bis 40 Gew.-% eines Acidifizierungsmittels,

wobei das Bleichmittel mit einem Hüllmaterial beschichtet ist, welches sich unabhängig vom pH-Wert langsam in Wasser löst, der Bleichaktivator mit einer polymeren Säure beschichtet ist und das Acidifizierungsmittel ohne Beschichtung eingesetzt wird.

[0015] Durch das Acidifizierungsmittel ist der pH-Wert in der Waschflotte bei Zugabe der Waschmittelzusammensetzung vergleichsweise niedrig, d.h. er liegt unter 8. Nachfolgend löst sich die Beschichtung des Bleichmittels langsam auf und setzt in steigendem Maße alkalisches Bleichmittel frei, wodurch der pH-Wert der Waschflotte ansteigt. Überschreitet der pH-Wert der Flotte einen Wert von ca. 8,5, so beginnt sich die Beschichtung des Bleichaktivators aufzulösen und setzt dabei den Bleichaktivator frei. Mit einer zeitlichen Verzögerung setzt nun die vollständige Bleichwirkung in der Waschflotte ein. Der Zeitraum bis zum Beginn der Bleichwirkung kann dabei einerseits über die Menge an zugesetztem Acidifizierungsmittel, andererseits über die Dicke und Durchlässigkeit der Beschichtungen auf dem Bleichmittel und dem Bleichaktivator bestimmt werden. Je nach Rezeptur und Waschbedingungen sind Zeitspannen zwischen einer und zwanzig Minuten möglich, innerhalb derer beispielsweise enzymatische Reinigung erfolgen kann, ohne daß der größte Teil der Bleichmittel zugegen ist. Die Waschmittelzusammensetzung ist durch die Beschichtung sowohl des Bleichmittels als auch des Bleichaktivators hervorragend lagerstabil und zeigt auch an feuchter Luft keine Verluste in der Bleichaktivität.

[0016] Als beschichtete, in Wasser H_2O_2 liefernde Bleichmittel (Komponente a) haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde Salze und Salze von Persäuren, wie Perbenzoesäure, Peroxophthalsäure, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an den beschichteten Bleichmitteln beträgt 1 bis 40 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

[0017] Als Hüllmaterialien für die Beschichtung der Bleichmittelteilchen kommen wasserlösliche Stoffe in Frage, die sich in der Waschflotte langsam auflösen, also nicht zu einer schlagartigen Freisetzung des umhüllten Bleichmittels führen und deren Löseeigenschaften keine starke pH-Abhängigkeit aufweisen. Zusätzlich sind Stoffe bevorzugt, die ihrerseits beim Auflösen den pH-Wert der Waschflotte nicht verändern. Bevorzugt sind als Hüllmaterialien Fettalkohole, die gegebenenfalls in Mischung mit anderen Hüllstoffen gemischt sein können. Beispielhaft sei hier eine Mischung aus Fettalkoholen und Aluminiumstearat genannt. Andere Hüllmaterialien, die bereits zur Beschichtung von Bleichmittelteilchen Verwendung gefunden haben, sind nachfolgend stichwortartig zusammengefaßt: Magnesiumsulfat und Na-

triumhexaphosphat (BE 857 017, Solvay Interlox), Dihydrogenphosphat oder Pyrophosphate (EP 024201, Clorox), Phosphonsäuren (EP 295 384, Degussa), Natriummetaborat und -Silikat (DE 28 10 379, Degussa), Wasserglas und Natriumpolyphosphat (DE 27 12 138, Degussa), Natriumsulfat, Natriumcarbonat und -silikat (DE 26 22 610, Solvay Interlox), oder Natriumbicarbonat (DE 24 17 572, Solvay Interlox), Borax und Magnesiumsulfat (DE 33 21 082, Kao), Borsäure (DE 28 00 916 Solvay-Interlox), aber auch zum Teil organische Komponenten wie Fettderivate, Paraffine und Wachse (EP 030 759, Solvay Interlox, Schmelztemperatur der Verbindungen zwischen 25 und 90°C), Polyethylenglykole und Fettsäureester davon mit einem Molekulargewicht von 300 bis 1.700 (DE 23 37 338, Solvay Interlox), Kombinationen mit Magnesiumoxid (US 4 131 879, Gretay AG sowie US 4 120 812 und 4 131 562, beide FMC Corp.), Vinylchlorid-Ethylencopolymer-emulsionen (DE 24 02 393, Solvay Interlox) oder Vinylchlorid-Ethylen-Methacrylat-copolymeremulsionen (DE 24 02 392, Solvay Interlox).

[0018] Das Aufbringen der Hüllmaterialien kann aus der Schmelze oder aus Lösungen oder Dispersionen erfolgen, wobei das Lösungs- bzw. Emulgiermittel durch Verdampfen entfernt wird. Auch ein Aufbringen als feines Pulver, beispielsweise durch elektrostatische Techniken, ist möglich, wenngleich diese Methode zu unregelmäßigen und schlecht haftenden Beschichtungen führt. Die Hüllmaterialien können dabei in Rühr-, Misch- und Granulierapparaten auf die Bleichmittelteilchen aufgebracht werden. Bevorzugt ist aber eine Aufbringung der Hüllmaterialien in einer Wirbelschicht, wobei gleichzeitig eine Größenklassierung der Teilchen erfolgen kann. Sollten die Hüllmaterialien unter bestimmten Umständen zu klebrigen Produkten führen, kann es sinnvoll sein, die umhüllten Bleichmittelteilchen zusätzlich noch mit feinteiligen Stoffen zu beaufschlagen ("Abpudern"). Als Abpudermittel kommen sämtliche feinteiligen Stoffe in Frage, wobei auch andere Waschmittelbestandteile wie Buildersubstanzen verwendet werden können. Bevorzugt werden als zusätzliche Abpudermittel Zeolithe, -Silikate, polymere Polycarboxylate, Carbonate, Citrate, Stärke usw. benutzt. Auch ein Teil des Acidifizierungsmittels kann zur Abpudrung eingesetzt werden.

[0019] Als beschichtete Bleichaktivatoren (Komponente b) 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 Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylethyldiamin (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 Isononanoyloxybenzolsulfonat (n-bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 (Ausimont SPA) 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 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626 (alle Procter & Gamble), WO 95/14759 (Warwick) und WO 95/17498 (Procter & Gamble) bekannt sind. Die aus der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 (Degussa) beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 (Henkel) bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige beschichtete Bleichaktivatoren sind in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

[0020] Die Beschichtung des Bleichaktivators erfolgt mit polymeren Säuren, die sich erst bei pH-Werten oberhalb von 8,5 auflösen. Bei pH-Werten unterhalb von 8 können die beschichteten Bleichaktivatorteilchen in wässriger Lösung stundenlang gerührt werden, ohne in Lösung zu gehen. Als polymere Säuren, die sich zur Beschichtung besonders eignen, seien hier beispielsweise Polyacrylate genannt, die sich durch die geforderten Löslichkeiten in Abhängigkeit vom pH-Wert einerseits und durch eine gute Verarbeitbarkeit andererseits auszeichnen. Weitere polymere Säuren, die als Hüllmaterialien Verwendung finden können, sind Copolymere aus einer ungesättigten Polycarbonsäure wie Maleinsäure, Citraconsäure, Itaconsäure und Mesaconsäure mit einer ungesättigten Monocarbonsäure wie Acrylsäure oder α -alkylsubstituierten Acrylsäuren.

[0021] Die Beschichtung der Bleichaktivatoren kann grundsätzlich auf die gleiche Weise wie die Beschichtung der Bleichmittel erfolgen. Bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem die polymeren Säuren über eine Dispersion auf die Bleichaktivatoren aufgebracht werden.

[0022] Die Hüllmaterialien sowohl für das Bleichmittel als auch für den Bleichaktivator werden in solchen Mengen eingesetzt, daß ein optimales Zusammenspiel der einzelnen Komponenten und somit eine exakt gesteuerte Freisetzung ermöglicht wird. Je nach Zeitraum, innerhalb dessen eine Freisetzung nicht stattfinden soll und je nach der Größe der beschichteten Teilchen wird man die Menge an Hüllmaterial bemessen. Bevorzugte Ausführungsformen verwenden weniger als 20 Gew.-% Hüllmaterial, bezogen auf die Masse der beschichteten Teilchen, insbesondere sind weniger als 10 Gew.-% Hüllmaterialien bevorzugt.

[0023] Das als dritte Komponente eingesetzte Acidifizierungsmittel wird in Mengen von 0,1 bis 40, vorzugsweise

von 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, eingesetzt. Als Acidifizierungsmittel können alle wasserlöslichen Stoffe eingesetzt werden, die geeignet sind, den pH-Wert einer wäßrigen Lösung unter den Wert 8 zu erniedrigen. Im Zusammenspiel mit den anderen Komponenten der erfindungsgemäßen Mittel wird auf diese Weise ein Start-pH-Wert erreicht, der beim Fortschreiten des Waschvorgangs langsam erhöht wird (Freisetzung des Bleichmittels), was schließlich bei pH-Werten in der Waschflotte über 8,5 zur Freisetzung des Bleichaktivators und damit zum Einsetzen der Bleichwirkung führt.

[0024] Bevorzugte Acidifizierungsmittel sind anorganische und organische Säuren, beispielsweise die festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren wie Citronen-, Wein- und Bernsteinsäure, Polycarbonsäuren wie Polyacrylsäure, aber auch Säuren wie Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure, Borsäure oder Amidosulfonsäure sowie Mischungen der genannten Säuren. Auch saure Salze wie Hydrogensulfate oder -carbonate können als Acidifizierungsmittel eingesetzt werden, wobei wiederum lediglich auf die Einhaltung der pH-Bedingungen geachtet werden muß. Um beim Lösen der erfindungsgemäßen Mittel möglichst schnell eine Waschflotte mit einem pH-Wert unter 8 zu erhalten, sind die Acidifizierungsmittel so zu wählen, daß sie sich schnell lösen und den pH-Wert rasch auf die gewünschten Werte bringen. Eine Beschichtung, die eine Löseverzögerung bewirken würde, ist für die Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ungeeignet.

[0025] Aus anwendungstechnischer Sicht ist an das bzw. die Acidifizierungsmittel die Forderung zu stellen, daß sie nicht flüchtig sind. Unter diesem Gesichtspunkt sind feste Acidifizierungsmittel, die eine geringe Sublimationsneigung und einen hohen Schmelzpunkt mit einer guten Wasserlöslichkeit vereinbaren, deutlich bevorzugt. Flüssige bzw. pastöse Acidifizierungsmittel können nur in untergeordneten Mengen unterhalb 5 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung eingesetzt werden und bei ihrem Einsatz müssen Konfektionierungsmaßnahmen ergriffen werden, um die Lagerstabilität auch bei erhöhter Luftfeuchtigkeit zu gewährleisten. Flüssige und leichtflüchtige bzw. in pulverförmigen Waschmitteln nicht handhabbare Säuren wie Salz-, Salpeter oder Schwefelsäure verbieten sich von daher von selbst. Selbstverständlich ist bei der Auswahl der/des Acidifizierungsmittel(s) auch darauf zu achten, daß die resultierende Waschflotte weder die Textilien noch die menschliche Haut schädigt.

[0026] Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten neben den beschichteten Komponenten und unbeschichteten Hilfsstoffen, die eine pH-gesteuerte Freisetzung der beschichteten Inhaltsstoffe ermöglichen, weitere übliche Inhaltsstoffe für Waschmittel, insbesondere anionische und nichtionische Tenside, Buildersubstanzen und weitere Hilfsstoffe wie soil-repellents, Schauminhibitoren, Salze von Polyphosphonsäuren, optische Aufheller, Enzyme, Enzymstabilisatoren, geringe Mengen an neutralen Füllsalzen sowie Farb- und Duftstoffe, Trübungsmittel oder Perglänzmittel.

[0027] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden: Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0028] Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0029] Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs. Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12-18} -Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10-20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbesther 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 C_{16-18} -Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C_{16-18} -Alk(en)ylsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschttemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40 °C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise C_{12-18} -Fettalkylsulfate bzw. Mischungen aus C_{12-14} -Fettalkylsulfaten oder C_{12-18} -Fettalkylsulfaten mit C_{16-18} -Fettalkylsulfaten und insbesondere C_{12-16} -Fettalkylsulfaten mit C_{16-18} -Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur

gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C₁₆ bis C₂₂ eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C₁₆ bestehenden sulfierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C₁₈ bestehenden sulfierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ocenol® (Handelsprodukt des Anmelders) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10:1 bis 1:2 und insbesondere von etwa 5:1 bis 1:1 bevorzugt. Weiterhin sind 2,3-Alkylsulfate, die beispielsweise durch Anlagerung von Schwefelsäure an α -Oletein hergestellt werden können, geeignet.

[0030] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0031] Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-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)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0032] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht.-Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C₁₂₋₂₄-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

[0033] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kaliumoder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natriumoder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0034] Außer anionischen Tensiden können in den Waschmittelzusammensetzungen auch nichtionische, kationische, zwitterionische oder amphotere Tenside eingesetzt werden. Hierbei sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt.

[0035] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, 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 C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 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 eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0036] 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 x, 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.

[0037] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden 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 (Henkel) beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

[0038] 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

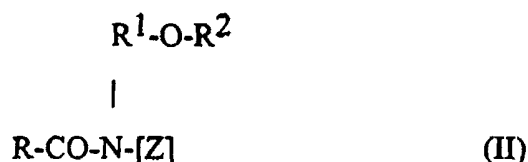
nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0039] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 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. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

[0040] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4} -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder Propoxylierte Derivate dieses Restes.

[0041] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 (Procter & Gamble) durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0042] Neben den tensidischen Komponenten können die Waschmittelgranulate auch Buildersubstanzen und weitere Inhaltsstoffe von Waschmitteln enthalten.

[0043] Als Builder können neben Silikaten auch andere Builder- und Cobuildersubstanzen in den Waschmittelzusammensetzungen eingesetzt werden. Hierzu zählen insbesondere Zeolithe, Citrate und polymere Polycarboxylate.

[0044] Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$, 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. 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 $Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 (Henkel) beschrieben ist.

[0045] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $Na_2O : SiO_2$ 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 (Henkel) beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

[0046] Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

[0047] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate. Ihr Gehalt beträgt im allgemeinen nicht mehr als 25 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, daß insbesondere Tripolyphosphate schon in geringen Mengen bis maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, in Kombination mit anderen Buildersubstanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen.

[0048] 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-Äquivalent (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 (Cerestar) 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 (Roquette Freres), EP-A-0 427 349 (Naturwissenschaftliches Institut NL), EP-A-0 472 042 (Fertec Ferruzzi) und EP-A-0 542 496 (Procter & Gamble) sowie den internationalen Patentanmeldungen WO-A-92/18542 (Novamont), WO-A-93/08251 (Henkel), WO-A-94/28030 (Henkel), WO-A-95/07303 (Naturwissenschaftliches Institut NL), WO-A-95/12619 (Agrartechnisches Institut NL) und WO-A-95/20608 (Henkel) bekannt. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0049] 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 USamerikanischen Patentschriften US 4 524 009, US 4 639 325 (beide Staley), in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 150 930 (Staley) und der japanischen Patentanmeldung JP 93/339896 beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silikathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

[0050] 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 (Henkel) beschrieben.

[0051] Neben den Tensiden, Bleichmitteln und Gerüststoffen kann in Waschmitteln eine Vielzahl von Verbindungen eingesetzt werden, beispielhaft seien hier Schauminhibitoren, Phosphonate, Enzyme sowie optische Aufheller genannt.

[0052] 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- oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

[0053] Als Salze von Polyphosphonsäuren werden vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Diethylentriaminpentamethylenphosphonat oder Ethylendiamintetramethylenphosphonat in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% verwendet.

[0054] Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* 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 oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. 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.

[0055] Die erfindungsgemäßen 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-sulfo)styryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo)styryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfo)styryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

[0056] Die vorstehend beschriebene Erfindung sollte prinzipiell nicht auf die Beschichtung von Bleichmitteln und Bleichaktivatoren beschränkt sein. Vielmehr sollte jeder Waschmittelinhaltsstoff erfindungsgemäß beschichtet und so pH-gesteuert kontrolliert freigesetzt werden können. Die einzuhaltenden Parameter sind hierbei allgemein die Beschichtung des pH-gesteuert freizusetzenden Inhaltsstoffes mit polymeren Säuren, die Beschichtung eines Alkalisierungsmittels mit einer in Wasser langsam löslichen Hülle, die sich unabhängig vom pH-Wert der Waschflotte löst, sowie der Einsatz eines unbeschichteten Acidifizierungsmittels, das einen niedrigen Start-pH-Wert in der Waschflotte ermöglicht. Durch das langsame Auflösen der wasserlöslichen Hülle wird die Waschflotte bei der Freisetzung des Alkalisierungsmittels zunehmend alkalischer, bis sich bei pH-Werten oberhalb von 8,5 schließlich die Hülle aus den polymeren Säuren zu lösen beginnt und dabei den pH-kontrolliert freizusetzenden Inhaltsstoff an die Waschflotte abgibt. So sind beispielsweise auch Varianten denkbar, in denen eine saure Bleiche erfolgt und dann ein Mittel freigesetzt wird, das die Bleichmittel zerstört. Über die jeweilige Dicke der Beschichtung kann eine weitere Verzögerung erreicht werden, so daß der Zeitpunkt der Freisetzung gut bestimmt werden kann.

Beispiele

Beschichtung des Bleichaktivators:

[0057] Kristallines Tetraacetythylendiamin (TAED) wurde im Verhältnis 5:1 mit einer 32%igen Polyacrylatdispersion vermischt, granuliert und bei 45°C getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Granulat zeigt eine hohe Stabilität und kann in einer pH-neutralen bis schwach sauren Tensidlösung mehrere Stunden gerührt werden, ohne dabei in Lösung zu gehen. In alkalischer Lösung (pH > 8,5) zerfallen die Granulatkörner in 1 bis 2 Minuten.

Beschichtung des Bleichmittels:

[0058] Käufliches Natriumpercarbonat wurde mit 15 Gew.-% seines Gewichts einer Mischung aus Fettalkoholen und Aluminiumstearat (2:1) überzogen. Hierbei wurde das Hüllmaterial in Form einer Schmelze aufgetragen, die nicht tief in die Teilchen einzieht und so eine relativ homogene Hüllschicht bildet, so daß sich die Teilchen innerhalb einer engen Zeitspanne auflösen. Um gut rieselfähige Körner zu erhalten, wurden die beschichteten Bleichmittelteilchen zusätzlich mit Reisstärke abgepulvert.

Herstellung des Waschmittels:

[0059] Eine bleichmittel- und enzymfreie Waschmittelzusammensetzung aus Tensiden, Buildern und Hilfsstoffen (Zu-

sammensetzung siehe Tabelle 1) wurde mit den beschichteten Bleichmittelteilchen, den beschichteten Bleichaktivator-
 teilchen und mit kristalliner Citronensäure in den in der Tabelle 2 genannten Mengen versetzt.

Tabelle 1:

Inhaltsstoffe der Waschmittelzusammensetzung (Gew.-%).	
Seife	5,42
Natrium-C ₁₂₋₁₄ -Alkylbenzolsulfonat	22,67
Natrium-C ₁₄₋₁₆ -Fettalkoholsulfat	4,59
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol-5 EO	0,81
Natriumcarbonat	4,55
Zeolith A	29,86
Natriumsilikat	8,00
Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer	16,16
opt. Aufheller	0,45
Phosphonat	2,30
NaOH, 50%ig	0,63
Wasser	3,88
übrige Salze	0,68

Tabelle 2:

Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzung (Gew.-%)	
Waschmittelzusammensetzung	59,5 Gew.-%
beschichtetes Bleichmittel (Na-Percarbonat)	23,3 Gew.-%
beschichteter Bleichaktivator (TAED)	7 Gew.-%
Citronensäure Monohydrat	10,2 Gew.-%

[0060] Das auf diese Weise erhaltene Waschmittel wurde in Wasser gelöst (30°C, 16°d, Dosierung: 6 g/l) und die Freisetzung des TAED als Peressigsäure iodometrisch bestimmt. Direkt nach Auflösung des Waschmittels sank der pH-Wert auf Werte um 6,5, um dann innerhalb von vier Minuten auf Werte über 8,5 anzusteigen (pH = 9,2 nach 5 min. konstant). Die Freisetzung der Peressigsäure begann erst nach 4 Minuten, d.h. erst bei pH-Werten der Waschflotte über 8,5.

Patentansprüche

1. Waschverfahren zum Waschen von textilen Geweben unter Einsatz einer festen, teilchenförmigen Waschmittelzusammensetzung, wobei der pH-Wert der Waschflotte bei Zugabe der Waschmittelzusammensetzung unter 8 liegt und beim Fortschreiten des Waschvorgangs durch Auflösung eines beschichteten Alkalisierungsmittels auf Werte über 8,5 steigt, die eine Freisetzung eines mit einer polymeren Säure beschichteten Inhaltsstoffes und eine zeitlich verzögerte Wirkung dieses Inhaltsstoffes ermöglichen.
2. Waschverfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das beschichtete Alkalisierungsmittel ein Bleichmittel, dessen wäßrige Lösung alkalisch reagiert, vorzugsweise Natriumpercarbonat, ist.
3. Waschverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der speziell beschichtete Inhaltsstoff ein Bleichaktivator, vorzugsweise Tetraacetythyldiamin (TAED) ist.
4. Feste, teilchenförmige Waschmittelzusammensetzung, enthaltend
 - a) 1 bis 40 Gew.-% eines beschichteten Bleichmittels dessen wäßrige Lösung alkalisch reagiert,
 - b) 0,5 bis 15 Gew.-% eines Bleichaktivators,

c) 0,1 bis 40 Gew.-% eines Acidifizierungsmittels,

dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichmittel mit einem Hüllmaterial beschichtet ist, welches sich unabhängig vom pH-Wert langsam in Wasser löst, der Bleichaktivator mit einer polymeren Säure beschichtet ist und das Acidifizierungsmittel ohne Beschichtung eingesetzt wird.

5 **5.** Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Hüllmaterial für das Bleichmittel Fettalkohole, vorzugsweise in Mischung mit anderen Hüllmaterialien, enthält.

10 **6.** Waschmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Bleichmittel Natriumpercarbonat enthält.

15 **7.** Waschmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Bleichaktivator Tetraacetylenethylenediamin (TAED) enthält.

8. Waschmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Acidifizierungsmittel Polycarbonsäuren enthält.

20 Claims

1. A washing process for washing textiles using a solid particulate detergent composition, the pH value of the wash liquor being below 8 when the detergent is added and rising to values above pH 8.5 through the dissolution of a coated alkalizing agent as the washing process progresses, the pH values above 8.5 enabling an ingredient coated with polymeric acids to be released and allowing that ingredient to develop its effect with delay.

2. A washing process as claimed in claim 1, **characterized in that** the coated alkalizing agent is a bleaching agent of which an aqueous solution shows an alkaline reaction, preferably sodium percarbonate.

30 3. A washing process as claimed in claim 1 or 2, **characterized in that** the specially coated ingredient is a bleach activator, preferably tetraacetyl ethylenediamine (TAED).

4. A solid particulate detergent composition containing

- 35 a) 1 to 40% by weight of a coated bleaching agent of which an aqueous solution shows an alkaline reaction,
b) 0.5 to 15% by weight of a bleach activator,
c) 0.1 to 40% by weight of an acidifying agent,

40 **characterized in that** the bleaching agent is coated with a membrane material which dissolves slowly in water irrespective of the pH value, the bleach activator is coated with a polymeric acid and the acidifying agent is used without any coating.

5. A detergent composition as claimed in claim 4, **characterized in that** it contains fatty alcohols, preferably in admixture with other coating materials, as the coating material for the bleaching agent.

45 6. A detergent composition as claimed in claim 4 or 5, **characterized in that** it contains sodium percarbonate as the bleaching agent.

50 7. A detergent composition as claimed in any of claims 4 to 6, **characterized in that** it contains tetraacetyl ethylenediamine (TAED) as the bleach activator.

8. A detergent composition as claimed in any of claims 4 to 7, **characterized in that** it contains polycarboxylic acids as the acidifying agent.

55 Revendications

1. Procédé de lavage pour le lavage de tissus textiles, utilisant une composition de détergent solide, sous forme

particulière, dans lequel la valeur du pH du jus de lavage se situe lors d'une addition de la composition de détergent, en dessous de 8 et en poursuivant le processus de lavage, par mise en solution d'un agent d'alcalinisation revêtu, monte à des valeurs supérieures à 8,5 qui rendent possibles une libération d'un ingrédient revêtu d'un acide polymère et une action retardée dans le temps de cet ingrédient.

2. Procédé de lavage selon la revendication 1,

caractérisé en ce que

l'agent d'alcalinisation revêtu, est un agent de blanchiment dont la solution aqueuse présente une réaction alcaline, et est de préférence du percarbonate de sodium.

3. Procédé de lavage selon l'une des revendications 1 à 2,

caractérisé en ce que

l'ingrédient spécialement revêtu est un activateur de blanchiment, de préférence la tétra-acétyléthylène diamine (TAED).

4. Composition détergente solide, sous forme particulière contenant :

a) de 1 à 40 % en poids d'un agent de blanchiment revêtu, dont la solution aqueuse présente une réaction alcaline ;

b) de 0,5 à 15 % en poids d'un activateur de blanchiment ;

c) de 0,1 à 40 % en poids d'un agent d'acidification,

caractérisée en ce que

l'agent de blanchiment est revêtu d'un matériau d'enveloppe qui se dissout lentement dans l'eau, indépendamment de la valeur du pH, l'activateur de blanchiment est revêtu d'un acide polymère et on utilise l'agent d'acidification sans revêtement.

5. Composition détergente selon la revendication 4,

caractérisée en ce qu'

elle renferme comme matériau d'enveloppe pour l'agent de blanchiment, des alcools gras de préférence en mélange avec d'autres matériaux d'enveloppe.

6. Composition détergente selon l'une des revendications 4 à 5,

caractérisée en ce qu'

elle renferme comme agent de blanchiment du percarbonate de sodium.

7. Composition détergente selon l'une des revendications 4 à 6,

caractérisée en ce qu'

elle renferme comme activateur de blanchiment, de la tétraacétyl éthylène diamine (TAED).

8. Composition détergente selon l'une des revendications 4 à 7,

caractérisée en ce qu'

elle contient comme agent d'acidification, des acides polycarboxyliques.