

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 002 046 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
16.04.2003 Patentblatt 2003/16

(51) Int Cl.7: **C11D 17/06**, C11D 3/10,
C11D 3/34, C11D 3/39

(21) Anmeldenummer: **98941364.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP98/04484

(22) Anmeldetag: **20.07.1998**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 99/006524 (11.02.1999 Gazette 1999/06)

(54) **FESTE TEXTILWASCHMITTEL-FORMULIERUNG ENTHALTEND GLYCIN-N,
N-DIESSIGSÄURE-DERIVATE**

SOLID TEXTILE DETERGENT FORMULATION BASED ON GLYCIN-N,N-DIACETIC ACID
DERIVATIVES

FORMULATION DETERGENTE SOLIDE POUR TEXTILES A BASE DE DERIVES D'ACIDE
N,N-DIACETIQUE DE GLYCINE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 882 786 WO-A-94/29421
WO-A-97/27278 DE-A- 4 319 935
US-A- 5 481 018

(30) Priorität: **30.07.1997 DE 19732688**
20.02.1998 DE 19807104

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.05.2000 Patentblatt 2000/21

(73) Patentinhaber: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- **DETERING, Jürgen**
D-67117 Limburgerhof (DE)
- **BAUR, Richard**
D-67112 Mutterstadt (DE)
- **BERTLEFF, Werner**
D-68519 Viernheim (DE)
- **RAHM, Rainer**
D-67071 Ludwigshafen (DE)
- **OETTER, Günter**
D-67227 Frankenthal (DE)

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 98, no. 6,
30. April 1998 & JP 10 053799 A (KAO), 24.
Februar 1998
- **DATABASE WPI Week 9043 Derwent**
Publications Ltd., London, GB; AN 90-323748
XP002086417 & JP 02 229894 A (KAO), 12.
September 1990
- **DATABASE WPI Week 9812 Derwent**
Publications Ltd., London, GB; AN 98-126475
XP002086418 & JP 10 008094 A (KAO), 13.
Januar 1998
- **JAKOBI ET AL.: "Detergents and Textile**
Washing", 1987, VCH, WEINHEIM
- **JP-A-55/160099 (DEUTSCHE ÜBERSETZUNG)**
- **JP-A-55/157695 (DEUTSCHE ÜBERSETZUNG)**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

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 1 002 046 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine feste Textilwaschmittel-Formulierung aus anorganischen Buildern auf Carbonat-Basis, wobei noch ein geringer Anteil an Silicat- und Phosphat-Buildern vorliegen kann, Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten als organischen Builderkomponenten sowie Tensiden und gegebenenfalls weiteren üblichen Bestandteilen.

[0002] Anorganische siliciumhaltige Builder (Gerüststoffe) wie Alumosilicate (Zeolithe) oder Silicate sind wesentliche Bestandteile herkömmlicher phosphatreduzierter oder phosphatfreier Pulverwaschmittel. Ihr Anteil beträgt üblicherweise 10 bis 45 Gew.-%. Ihre primäre Aufgabe beim Waschprozeß besteht in der Verringerung der Wasserhärte, wodurch die Waschleistung speziell der Aniontenside erhöht und zugleich das Ausmaß von Gewebeablagerungen (Inkrustationen), bestehend aus unlöslichen Calcium- bzw. Magnesiumsalzen, reduziert wird. Bei Buildern, die im Waschwasser unlöslich bzw. teillöslich sind (z.B. Zeolithen, kristallinen Schichtsilicaten), besteht jedoch prinzipiell die Gefahr, daß sich Builderpartikel auf das Gewebe ablageren und somit zur Inkrustation beitragen. Wasserlösliche anorganische Silicatbuilder (z.B. amorphe Disilicate) wirken nicht als Ionenaustauscher wie die Zeolithe, sondern fällen die Calcium- und Magnesiumionen als schwerlösliche Silicate. Auch hier ist die Gefahr der Gewebeinkrustation durch Silicate gegeben. Weiterhin tragen die unlöslichen Builder nicht unerheblich zum Schlammanfall in der Kläranlage bei.

[0003] Es bestand die Aufgabe, eine feste Textilwaschmittel-Formulierung bereitzustellen, in der der Anteil an anorganischen Buildern auf Basis von Alumosilicaten und/oder Silicaten stark reduziert ist.

[0004] Der Einsatz von biologisch abbaubaren Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten erlaubt es, den Anteil an derartigen anorganischen Buildern stark zu reduzieren und gleichzeitig das Waschvermögen zu steigern. Besonders der Aufbau von Gewebeinkrustationen wird vorteilhaft inhibiert. Zusätzlich erhöht sich der Gesamtanteil an biologisch abbaubaren Komponenten in der Waschmittelformulierung sowie die Gesamtlöslichkeit des Waschmittels. Weiterhin ermöglicht die Mengenreduzierung der anorganischen Builder die Herstellung von besonders hochkonzentrierten kompakten festen Waschmittelformulierungen mit deutlich verringertem Volumen.

[0005] Der Einsatz der genannten Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate in festen Textilwaschmittel-Formulierungen ist bereits aus der WO-A 97/19159 bekannt. In dieser Schrift werden feste Textilwaschmittel-Formulierungen beschrieben, die 1 bis 60 Gew.-% anorganische Builder auf Basis von Silicaten, Carbonaten und Phosphaten enthalten, wobei der Silicat-Anteil 13 bis 36 Gew.-% beträgt.

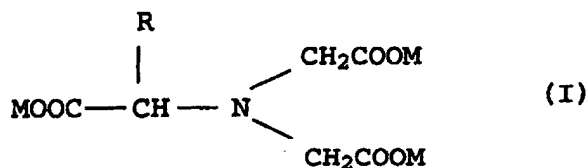
[0006] Im Sinne der vorliegenden Erfindung wurde nun eine feste Textilwaschmittel-Formulierung gefunden, welche

(A) 5 bis 27 Gew.-% anorganische Builder auf Carbonat-Basis,

(B) 0 bis 12 Gew.-% anorganische Builder auf Basis von kristallinen oder amorphen Alumosilicaten und/oder kristallinen oder amorphen Silicaten,

(C) 0 bis 5 Gew.-% anorganische Builder auf Phosphat-Basis,

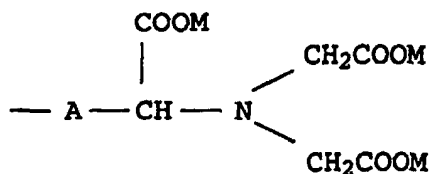
(D) 1 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate der allgemeinen Formel I



in der

R für C₅- bis C₃₀-Alkyl oder C₅- bis C₃₀-Alkenyl, welche zusätzlich als Substituenten bis zu 5 Hydroxylgruppen, Sulfatgruppen, Sulfonatgruppen, Formylgruppen, C₁- bis C₄-Alkoxygruppen, Phenoxygruppen oder C₁- bis C₄-Alkoxy-carbonylgruppen tragen und durch bis zu 5 nicht benachbarte Sauerstoffatome und/oder Stickstoffatome unterbrochen sein können, Alkoxyat-Gruppierungen der Formel -(CH₂)_k-O-(A¹O)_m-(A²O)_n-Y, in der A¹ und A² unabhängig voneinander 1,2-Alkylengruppen mit 2 bis 4 C-Atomen bezeichnen, Y Wasserstoff, C₁- bis C₁₂-Alkyl, Phenyl, C₁- bis C₄-Alkoxy-carbonyl oder Sulfo bedeutet und k für die Zahl 1, 2 oder 3 sowie m und n jeweils für Zahlen von 0 bis 50 stehen, wobei die Summe aus m + n mindestens 2 betragen muß, Phenylalkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkyl, wobei alle bei den Bedeutungen für R genannten Phe-

nylkerne noch zusätzlich als Substituenten bis zu drei C₁ bis C₄-Alkylgruppen, Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen, Sulfogruppen oder C₁ bis C₄-Alkoxy-carbonylgruppen tragen können, oder einen Rest der Formel



steht, wobei A eine C₁- bis C₁₂-Alkylen-Brücke oder eine chemische Bindung bezeichnet, und

M Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium oder substituiertes Ammonium in den entsprechenden stöchiometrischen Mengen bedeutet,

als organische Builderkomponente,

(E) 0 bis 40 Gew.-% anionische Tenside und

(F) 0,5 bis 50 Gew.-% nichtionische Tenside

enthält.

[0007] Die Summe aller obenstehend und nachfolgend genannten Waschmittel-Komponenten einschließlich Restmengen von Wasser ergibt maximal 100 Gew.-%.

[0008] Geeignete anorganische Buildersubstanzen (A) auf Carbonat-Basis sind Carbonate und Hydrogencarbonate. Diese können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Carbonate bzw. - Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat, eingesetzt.

[0009] Geeignete anorganische Builder (B) sind vor allem kristalline oder amorphe Alumosilicate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie insbesondere Zeolithe. Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere Zeolithe A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht ist. 5 Geeignete Zeolithe sind beispielsweise beschrieben in EP-A 038591, EP-A 021491, EP-A 087035, US-A 4604224, GB-A 2013259, EP-A 522726, EP-A 384070 und WO-A 94/24251.

[0010] Geeignete kristalline Silicate (B) sind beispielsweise Disilicate oder Schichtsilicate, z. B. δ -Na₂Si₂O₅ oder β -Na₂Si₂O₅ (SKS 6 bzw. SKS 7, Hersteller Hoechst). Die Silicate können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, vorzugsweise als Na-, Li- und Mg-Silicate. Amorphe Silicate wie beispielsweise Natriummetasilicat, welches eine polymere Struktur aufweist, oder amorphes Disilicat (Britesil® H 20, Hersteller Akzo) sind ebenfalls verwendbar.

[0011] Übliche Phosphate als anorganische Builder (C) sind Polyphosphate wie z. B. Pentanatriumtriphosphat.

[0012] Die Komponente (A) liegt in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel-Formulierung in einer Menge von 5 bis 27 Gew.-%, insbesondere 10 bis 25 Gew.-%, vor.

[0013] Die Komponente (B) wird vorzugsweise in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0 bis 8 Gew.-%, eingesetzt. Gute Resultate erzielt man mit Mengen von 1,5, bis 8 Gew.-%, insbesondere 2 bis 6 Gew.-%, der Komponente (B) in der Waschmittelformulierung. Jedoch auch bei Abwesenheit oder sehr geringen Mengen der Komponente (B), d.h. einem Gehalt von 0 bis 0,5 Gew.-% in der Waschmittelformulierung, erhält man die angestrebten Vorteile und Wirkungen im Sinne der vorliegenden Erfindung.

[0014] Die Komponente (C), welche für die erfindungsgemäße Wirkung der Waschmittelformulierung weniger von Bedeutung ist, liegt vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-%, vor oder kann ganz weggelassen werden.

[0015] Für die Komponente (D) werden solche Verbindungen I eingesetzt, bei denen R für einen Rest mit mindestens 5 C-Atomen steht.

[0016] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden als Komponente (D) solche Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate I eingesetzt, bei denen R für geradkettige oder verzweigte unsubstituierte C₅ bis C₂₀-Alkyl- oder C₅- bis C₂₀-Alkenyl-Reste steht, die durch bis zu 5 nicht benachbarte Sauerstoffatome und/oder Stickstoffatome unterbrochen sein können; die besagten Stickstoffatome können Wasserstoff oder C₁- bis C₈-Alkylgruppen tragen.

[0017] Die Verbindungen I werden in Form der freien Säuren oder ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze eingesetzt. Als derartige Salze eignen sich vor allem die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze, insbesondere das Trinatrium-, Trikalium- und Triammoniumsalz sowie organische Triaminsalze mit einem tertiären Stickstoffatom.

[0018] Als den organischen Aminsalzen zugrundeliegende Basen kommen insbesondere tertiäre Amine wie Trialkylamine mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkyl, z.B. Trimethyl- und Triethylamin, Methyldiethylamin oder Tricyclohexylamin, und Trialkanolamine mit 2 oder 3 C-Atomen im Alkanolrest, bevorzugt Triethanolamin, Tri-n-propanolamin oder Triisopropanolamin, in Betracht.

[0019] Als Erdalkalimetallsalze werden insbesondere die Calcium- und Magnesiumsalze eingesetzt.

[0020] Es können sowohl die Racemate der Verbindungen I als auch die beiden Enantiomeren bezüglich des α -C-Atoms im Glycingerüst eingesetzt werden.

[0021] Für den Rest R kommen als geradkettige oder verzweigte Alk(en)ylreste C_5 - bis C_{30} -Alkyl und C_5 -bis C_{30} -Alkenyl, hierbei insbesondere geradkettige, von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren abgeleitete Reste, in Betracht. Beispiele für einzelne Reste R sind: n-Pentyl, iso-Pentyl, tert.-Pentyl, Neopentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, 3-Heptyl (abgeleitet von 2-Ethylhexansäure), n-Octyl, iso-Octyl (abgeleitet von iso-Nonansäure), n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, iso-Dodecyl (abgeleitet von iso-Tridecansäure), n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl, n-Eicosyl und n-Heptadecenyl (abgeleitet von Ölsäure). Es können für R auch Gemische auftreten, insbesondere solche, die sich von natürlich vorkommenden Fettsäuren und von synthetisch erzeugten technischen Säuren, beispielsweise durch Oxosynthese, ableiten.

[0022] Als C_1 - bis C_{12} -Alkyl-Brücken A dienen vor allem Polymethylengruppierungen der Formel $-(CH_2)_t$, worin t eine Zahl von 2 bis 12, insbesondere von 2 bis 8 bezeichnet, d. h. 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Nonamethylen, Decamethylen, Undecamethylen und Dodecamethylen. Hexamethylen, Octamethylen, 1,2-Ethylen und 1,4-Butylen werden hierbei besonders bevorzugt. Daneben können aber auch verzweigte C_1 - bis C_{12} -Alkylgruppen auftreten, z. B. $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$, $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$, $-CH_2CH(C_2H_5)-$ oder $-CH_2CH(CH_3)-$.

[0023] Die C_5 - bis C_{30} -Alkyl- und C_5 - bis C_{30} -Alkenylgruppen können bis zu 5, insbesondere bis zu 3 zusätzliche Substituenten der genannten Art tragen und durch bis zu 5, insbesondere bis zu 3 nicht benachbarte Sauerstoffatome und/oder Stickstoffatome unterbrochen sein. Beispiele für solche substituierten Alk(en)ylgruppen sind $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_3$ oder $-CH_2-OPh$. Von Interesse sind auch substituierte Alk(en)ylgruppen der Formel $-CH_2CH_2-O-R'$, wobei R' die Bedeutungen von R aufweist.

[0024] Als Alkoxyat-Gruppierungen kommen insbesondere solche in Betracht, bei denen m und n jeweils für Zahlen von 0 bis 30, vor allem von 0 bis 15 stehen. A¹ und A² bedeuten von Butylenoxid und vor allem von Propylenoxid und von Ethylenoxid abgeleitete Gruppen. Von besonderem Interesse sind reine Ethoxylate und reine Propoxylate, aber auch Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockstrukturen können auftreten.

[0025] Bei Substitution an den Phenylkernen treten vorzugsweise zwei (gleiche oder verschiedene) oder insbesondere ein einzelner Substituent auf.

[0026] Beispiele für gegebenenfalls substituierte Phenylalkylgruppen sind Benzyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, 4-Phenylbutyl, o-, m- oder p-Hydroxybenzyl, o-, m- oder p-Carboxybenzyl, o-, m- oder p-Sulfobenzyl, o-, m- oder p-Methoxy- oder -Ethoxycarbonylbenzyl.

[0027] Bei Substitution an Phenylkernen treten bevorzugt wasserlöslich machende Gruppen wie Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen oder Sulfogruppen auf.

[0028] Als Beispiele für die als Substituenten genannten C_1 - bis C_4 -, C_1 -bis C_{12} - und C_1 - bis C_{20} -Alkylgruppen sind auch die entsprechenden oben aufgeführten Reste für R zu verstehen.

[0029] Die Komponente (D) liegt in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel-Formulierung vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-%, vor.

[0030] In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt bei Anwesenheit der Komponente (B) in der erfindungsgemäßen festen Textilwaschmittel-Formulierung das Gew.-Verhältnis von (D) Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten I zu (B) Alumosilicaten bzw. Silicaten 50 : 1 bis 1 : 5, vorzugsweise 40 : 1 bis 1 : 2. In diesem Verhältnisbereich ist die erfindungsgemäße Waschmittelformulierung besonders wirksam.

[0031] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße feste Textilwaschmittel-Formulierung zwei oder mehr Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate der allgemeinen Formel I. Das vorliegende Gemisch aus den Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten I besteht dabei insbesondere aus zwei oder drei oder vier oder fünf Komponenten oder Hauptkomponenten. Solche Gemische sind in der erfindungsgemäßen festen Textilwaschmittel-Formulierung besonders wirksam, wenn sie aus Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten I bestehen, bei denen die Reste R aus verzweigten und/oder linearen C_1 - bis C_{30} -Alkylgruppen, vor allem verzweigten und/oder linearen C_1 - bis C_{15} -Alkylgruppen, ausgewählt sind. Zur Erzeugung des besagten Gemisches können die Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate I einzeln oder gleich als vorgefertigte Mischung in die Textilwaschmittel-Formulierung eingearbeitet werden. Eine solche letztgenannte Mischung aus Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten I kann durch Mischen der einzelnen Komponenten

hergestellt werden, sie kann aber auch direkt bei der Synthese der Verbindung I anfallen. Beispielhaft hierfür sind die Produkte der Hydroformylierung von α -Olefinmischungen (Oxosynthese) mit anschließender Umsetzung dieses Gemisches aus linearen und verzweigten Aldehyden unterschiedlicher C-Kettenlänge zu den entsprechenden Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten zu nennen.

[0032] Es ist festzustellen, daß die beschriebenen Gemische aus Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten nicht nur in der erfindungsgemäßen festen Textilwaschmittel-Formulierung besonders wirksam sind, sondern generell in festen Textilwaschmittel-Formulierungen, beispielsweise in einer Formulierung, die 1 bis 60 Gew.-% (vorzugsweise 10 bis 45 Gew.-%) anorganische Builder auf Basis von kristallinen oder amorphen Alumosilicaten, kristallinen oder amorphen Silicaten, Carbonaten und/oder Phosphaten, 0,1 bis 25 Gew.-% (vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%) des besagten Gemisches aus Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten I, 1 bis 40 Gew.-% (vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%) anionische Tenside, 0,5 bis 30 Gew.-% (vorzugsweise 3 bis 12 Gew.-%) nichtionische Tenside und gegebenenfalls 0,5 bis 20 Gew.-% (vorzugsweise 1 bis 12 Gew.-%) weitere organische Cobuilder in Form von niedermolekularen, oligomeren oder polymeren Carbonsäuren oder Phosphonsäuren oder deren Salzen enthält. Daneben können natürlich weitere übliche Komponenten wie Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme etc. in den hierfür üblichen Mengen enthalten sein. Derartige feste Textilwaschmittel-Formulierungen sind beispielsweise in der WO-A 97/19159 beschrieben.

[0033] Geeignete anionische Tenside (E) sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. C₉- bis C₁₁-Alkoholsulfate, C₁₂- bis C₁₄-Alkoholsulfate, C₁₂- bis C₁₈-Alkoholsulfate, Laurylsulfat, Cetylsulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylsulfat und Talgfettalkoholsulfat.

[0034] Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte ethoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole (Alkylethersulfate) bzw. deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst einen C₈- bis C₂₂-, vorzugsweise einen C₁₀- bis C₁₈-Alkohol z. B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid, wobei man pro Mol Alkohol 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 20 Mol Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche alkoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole, die Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid oder Ethylenoxid und Propylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die alkoxylierten C₈- bis C₂₂-Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung enthalten. Je nach Art des Alkoxylierungskatalysators kann man Alkylethersulfate mit breiter oder enger Alkylenoxid-Homologen-Verteilung erhalten.

[0035] Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkansulfonate wie C₈ bis C₂₄-, vorzugsweise C₁₀- bis C₁₈-Alkansulfonate sowie Seifen wie beispielsweise die Na- und K-Salze von C₈- bis C₂₄-Carbonsäuren.

[0036] Weitere geeignete anionische Tenside sind lineare C₈- bis C₂₀-Alkylbenzolsulfonate ("LAS"), vorzugsweise lineare C₉- bis C₁₃-Alkylbenzolsulfonate und -Alkyltoluolsulfonate.

[0037] Weiterhin eignen sich als anionische Tenside (E) noch C₈- bis C₂₄-Olefinsulfonate und -disulfonate, welche auch Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten bzw. -disulfonate darstellen können, Alkylestersulfonate, sulfonierte Polycarbonsäuren, Alkylglycerinsulfonate, Fettsäureglycerinestersulfonate, Alkylphenolpolyglykoethersulfate, Paraffinsulfonate mit ca. 20 bis ca. 50 C-Atomen (basierend auf aus natürlichen Quellen gewonnenem Paraffin oder Paraffingemischen), Alkylphosphate, Acylisethionate, Acyltaurate, Acylmethyltaurate, Alkylbernsteinsäuren, Alkenylbernsteinsäuren oder deren Halbestere oder Halbamide, Alkylsulfobernsteinsäuren oder deren Amide, Mono- und Diester von Sulfobernsteinsäuren, Acylsarkosinate, sulfatierte Alkylpolyglucoside, Alkylpolyglykolcarboxylate sowie Hydroxyalkylsarkosinate.

[0038] Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen in diesen Salzen sind Alkalimetallionen wie Natrium, Kalium und Lithium und Ammoniumsalze wie z. B. Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

[0039] Die Komponente (E) liegt in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel-Formulierung vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-% vor, vor allem von 5 bis 20 Gew.-%, vor.

[0040] Man kann einzelne anionische Tenside oder eine Kombination unterschiedlicher Anionentenside einsetzen. Es können anionische Tenside aus nur einer Klasse zum Einsatz gelangen, beispielsweise nur Fettalkoholsulfate oder nur Alkylbenzolsulfonate, man kann aber auch Tensidmischungen aus verschiedenen Klassen verwenden, z.B. eine Mischung aus Fettalkoholsulfaten und Alkylbenzolsulfonaten.

[0041] Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate I besitzen zusätzlich Tensidcharakter und können als grenzflächenaktive Substanzen die Funktion der anionischen Tenside übernehmen und sie mengenmäßig ganz oder teilweise in der Waschmittelformulierung ersetzen. Es ist so möglich, noch höherkonzentriertere Formulierungen herzustellen.

[0042] Demgemäß enthält die erfindungsgemäße feste Textilwaschmittel-Formulierung in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform als Komponente (E) lediglich 0 bis 6 Gew.-%, insbesondere 0 bis 4 Gew.-%, vor allem 0,1 bis 4 Gew.-%, anionische Tenside mit einer oder mehreren Sulfat-Gruppen, einer oder mehreren Sulfonat-Gruppen, einer oder mehreren Phosphat-Gruppen oder einer oder zwei Carboxylat-Gruppen (hiermit sind im wesentlichen die oben aufgeführten anionischen Tenside gemeint).

[0043] Als nichtionische Tenside (F) eignen sich beispielsweise alkoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole wie Fettalkoholalk-

oxylate oder Oxoalkoholalkoxylate. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tenside einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylenoxids addiert enthalten. Auch hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statistischer Verteilung enthalten. Pro Mol Alkohol verwendet man 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylenoxids. Vorzugsweise setzt man als Alkylenoxid Ethylenoxid ein. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome. Je nach Art des Alkoxylierungskatalysators kann man Alkoxylate mit breiter oder enger Alkylenoxid-Homologen-Verteilung erhalten.

[0044] Eine weitere Klasse geeigneter nichtionischer Tenside sind Alkylphenolalkoxylate wie Alkylphenoethoxylate mit C₆- bis C₁₄-Alkylketten und 5 bis 30 Mol Alkylenoxideinheiten.

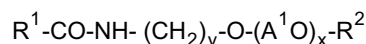
[0045] Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten meist 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

[0046] Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide der allgemeinen Strukturen



wobei B¹ C₆- bis C₂₂-Alkyl, B² Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl und D ein Polyhydroxyalkyl-Rest mit 5 bis 12 C-Atomen und mindestens 3 Hydroxygruppen ist. Vorzugsweise steht B¹ für C₁₀- bis C₁₈-Alkyl, B² für CH₃ und D für einen C₅- oder C₆-Rest. Beispielsweise erhält man derartige Verbindungen durch die Acylierung von reduzierend aminierten Zuckern mit Säurechloriden von C₁₀- bis C₁₈-Carbonsäuren.

[0047] Weitere in Betracht kommende nichtionische Tenside sind die aus der WO-A 95/11225 bekannten endgruppenverschlossenen Fettsäureamidalkoxylate der allgemeinen Formel



in der

R¹ einen C₅- bis C₂₁-Alkyl- oder -Alkenylrest bezeichnet,

R² eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe bedeutet,

A¹ für C₂- bis C₄-Alkylen steht,

y die Zahl 2 oder 3 bezeichnet und

x einen Wert von 1 bis 6 hat.

[0048] Beispiele für solche Verbindungen sind die Umsetzungsprodukte von n-Butyltriglykolamin der Formel H₂N-(CH₂-CH₂-O)₃-C₄H₉ mit Dodecansäuremethylester oder die Reaktionsprodukte von Ethyltetraglykolamin der Formel H₂N-(CH₂-CH₂-O)₄-C₂H₅ mit einem handelsüblichen Gemisch von gesättigten C₈- bis C₁₈-Fettsäuremethylestern.

[0049] Weiterhin eignen sich als nichtionische Tenside (F) noch Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid (Pluronic®- und Tetronic®-Marken der BASF), Polyhydroxy- oder Polyalkoxyfettsäurederivate wie Polyhydroxyfettsäureamide, N-Alkoxy- oder N-Aryloxypolyhydroxyfettsäureamide, Fettsäureamidethoxylate, insbesondere endgruppenverschlossene, sowie Fettsäurealkanolamidalkoxylate.

[0050] Die Komponente (F) liegt in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel-Formulierung vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 3 bis 30 Gew.-%, vor allem 5 bis 25 Gew.-%, vor.

[0051] Man kann einzelne nichtionische Tenside oder eine Kombination unterschiedlicher Niotenside einsetzen. Es können nichtionische Tenside aus nur einer Klasse zum Einsatz gelangen, insbesondere nur alkoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole, man kann aber auch Tensidmischungen aus verschiedenen Klassen verwenden.

[0052] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung zusätzlich zur Builderkomponente (D) 0,05 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% organische Cobuilder (G) in Form von niedermolekularen, oligomeren oder polymeren Carbonsäuren, insbesondere Polycarbonsäuren, oder Phosphonsäuren oder deren Salzen, insbesondere Na- oder K-Salzen.

[0053] Geeignete niedermolekulare Carbonsäuren oder Phosphonsäuren für (G) sind beispielsweise:

Phosphonsäuren wie z.B. 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylen-diamintetra(methylenphosphonsäure), Hexamethyldiamintetra(methylenphosphonsäure) und Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure);

C₄- bis C₂₀-Di-, -Tri- und -Tetracarbonsäuren wie z. B. Bernsteinsäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentantetracarbonsäure und Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren mit C₂- bis C₁₆-Alkyl- bzw. Alkenyl-Resten;

C₄- bis C₂₀-Hydroxycarbonsäuren wie z. B. Äpfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Glutarsäure, Citronensäure, Lactobionsäure und Saccharosemono-, di- und tricarbonsäure;

Aminopolycarbonsäuren wie z. B. Nitrilotriessigsäure, β-Alanindiessigsäure, Ethylen-diamintetraessigsäure, Ser-indiessigsäure, Isoserindiessigsäure, Alkylethylen-diamintriacetate, N,N-bis(Carboxymethyl)glutaminsäure, Ethy-lendiamindibernsteinsäure und N-(2-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure.

[0054] Geeignete oligomere oder polymere Carbonsäuren für (G) sind beispielsweise:

Oligomaleinsäuren, wie sie beispielsweise in EP-A 451508 und EP-A 396303 beschrieben sind;
Co- und Terpolymere ungesättigter C₄-C₈-Dicarbonsäuren, wobei als Comonomere monoethylenisch ungesättigte Monomere
aus der Gruppe (i) in Mengen bis zu 95 Gew.-%,
aus der Gruppe (ii) in Mengen bis zu 60 Gew.-% und
aus der Gruppe (iii) in Mengen bis zu 20 Gew.-%

einpolymerisiert sein können.

[0055] Als ungesättigte C₄-C₈-Dicarbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure geeignet. Bevorzugt wird Maleinsäure.

[0056] Die Gruppe (i) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C₃-C₈-Monocarbonsäuren wie z. B. Acrylsäure, Me-thacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure. Bevorzugt werden aus der Gruppe (i) Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt.

[0057] Die Gruppe (ii) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C₂-C₂₂-Olefine, Vinylalkylether mit C₁-C₈-Alkylgruppen, Styrol, Vinylester von C₁-C₈-Carbonsäuren, (Meth)acrylamid und Vinylpyrrolidon. Bevorzugt werden aus der Gruppe (ii) C₂-C₆-Olefine, Vinylalkylether mit C₁-C₄-Alkylgruppen, Vinylacetat und Vinylpropionat eingesetzt.

[0058] Die Gruppe (iii) umfaßt (Meth)acrylester von C₁- bis C₈-Alkoholen, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamide von C₁-C₈-Aminen, N-Vinylformamid und N-Vinylimidazol.

[0059] Falls die Polymeren der Gruppe (ii) Vinylester einpolymerisiert enthalten, können diese auch teilweise oder vollständig zu Vinylalkohol-Struktureinheiten hydrolysiert vorliegen. Geeignete Coud Terpolymere sind beispielsweise aus US-A 3887806 sowie DE-A 4313909 bekannt.

[0060] Als Copolymere von Dicarbonsäuren eignen sich für die Komponente (G) vorzugsweise:

Copolymere von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis 10:90 bis 95:5, besonders bevorzugt solche im Gewichtsverhältnis 30:70 bis 90:10 mit Molmassen von 1000 bis 150000;

Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und einem Vinylester einer C₁-C₃-Carbonsäure im Gewichtsverhältnis 10 (Maleinsäure) :90 (Acrylsäure + Vinylester) bis 95 (Maleinsäure) :10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gew.-Verhältnis von Acrylsäure zum Vinylester im Bereich von 30:70 bis 70:30 variieren kann;

Copolymere von Maleinsäure mit C₂-C₈-Olefinen im Molverhältnis 40:60 bis 80:20, wobei Copolymere von Mal-einsäure mit Ethylen, Propylen oder Isobuten im Molverhältnis 50:50 besonders bevorzugt sind.

Pfropfpolymere ungesättigter Carbonsäuren auf niedermolekulare Kohlenhydrate oder hydrierte Kohlenhydrate, vgl. US-A 5227446, DE-A 4415623 und DE-A 4313909, eignen sich ebenfalls als Komponente (G).

[0061] Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure sowie Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure, die in Mengen von 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die zu pfpfende Komponente, aufgefropft werden.

[0062] Zur Modifizierung können zusätzlich bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die zu pfpfende Komponente, weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert vorliegen. Geeignete modifizierende Monomere sind die

oben genannten Monomere der Gruppen (ii) und (iii).

[0063] Als Pflropfgrundlage sind abgebaute Polysaccharide wie z. B. saure oder enzymatisch abgebaute Stärken, Inuline oder Zellulose, Eiweißhydrolysate und reduzierte (hydrierte oder hydrierend aminierte) abgebaute Polysaccharide wie z. B. Mannit, Sorbit, Aminosorbit und N-Alkylglucamin geeignet sowie auch Polyalkylenglycole mit Molmassen mit bis zu $M_w = 5000$ wie z. B. Polyethylenglycole, Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Butylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Propylenoxid/Butylenoxid-Blockcopolymere und alkoxylierte ein- oder mehrwertige C_1 - C_{22} -Alkohole, vgl. US-A 5756456.

[0064] Als Komponente (G) geeignete Polyglyoxylsäuren sind beispielsweise beschrieben in EP-B 001 004, US-A 5 399 286, DE-A 41 06 355 und EP-A 656 914. Die Endgruppen der Polyglyoxylsäuren können unterschiedliche Strukturen aufweisen.

[0065] Als Komponente (G) geeignete Polyamidocarbonsäuren und modifizierte Polyamidocarbonsäuren sind beispielsweise bekannt aus EP-A 454126, EP-B 511037, WO-A 94/01486 und EP-A 581452.

[0066] Als Komponente (G) verwendet man insbesondere auch Polyasparaginsäuren oder Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren, C_4 - C_{25} -Mono- oder -Dicarbonsäuren und/oder C_4 - C_{25} -Monoo- oder -Diaminen. Besonders bevorzugt werden in phosphorhaltigen Säuren hergestellte, mit C_6 - C_{22} -Mono- oder -Dicarbonsäuren bzw. mit C_6 - C_{22} -Mono- oder -Diaminen modifizierte Polyasparaginsäuren eingesetzt.

[0067] Als Komponente (G) eignen sich weiterhin Iminodibernsteinsäure, Oxydibernsteinsäure, Aminopolycarboxylate, Alkylpolyaminocarboxylate, Aminopolyalkylenphosphonate, Polyglutamate, hydrophob modifizierte Citronensäure wie z.B. Agaricinsäure, Poly- α -hydroxyacrylsäure, N-Acylethylendiamintriacetate wie Lauroylethylendiamintriacetat und Alkylamide der Ethylendiamintetraessigsäure wie EDTA-Talgamid.

[0068] Weiterhin können auch oxidierte Stärken als organische Cobuilder verwendet werden.

[0069] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung zusätzlich 0,5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 8 bis 35 Gew.-%, vor allem 13 bis 30 Gew.-% Bleichmittel (H) in Form von Percarbonsäuren, z. B. Diperoxododecandicarbonsäure, Phthalimidopercapronsäure oder Monoperoxophthalsäure oder -terephthalsäure, Addukten von Wasserstoffperoxid an anorganische Salze, z.B. Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperborat-Tetrahydrat, Natriumcarbonat-Perhydrat oder Natriumphosphat-Perhydrat, Addukten von Wasserstoffperoxid an organische Verbindungen, z.B. Harnstoff-Perhydrat, oder von anorganischen Peroxosalzen, z. B. Alkalimetallpersulfaten, oder -peroxodisulfaten, gegebenenfalls in Kombination mit 0,01 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 9 Gew.-%, Bleichaktivatoren (J). Bei Color-Waschmitteln wird das Bleichmittel (H) (wenn vorhanden) in der Regel ohne Bleichaktivator (J) eingesetzt, ansonsten sind üblicherweise Bleichaktivatoren (J) mit vorhanden.

[0070] Als Bleichaktivatoren (J) eignen sich:

- polyacylierte Zucker, z. B. Pentaacetylglucose;
- Acyloxybenzolsulfonsäuren und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z. B. Natrium-p-nonanoyloxybenzolsulfonat oder Natrium-p-benzoyloxybenzolsulfonat;
- N,N-diacylierte und N,N,N',N'-tetraacylierte Amine, z. B. N,N,N',N'-Tetraacetyl-methylendiamin und -ethylendiamin (TAED), N,N-Diacetylanilin, N,N-Diacetyl-p-toluidin oder 1,3-diacylierte Hydantoine wie 1,3-Diacetyl-5,5-dimethylhydantoin;
- N-Alkyl-N-sulfonylcarbonamide, z. B. N-Methyl-N-mesylacetamid oder N-Methyl-N-mesylbenzamid;
- N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole oder Urazole, z. B. Monoacetyl-maleinsäurehydrazid;
- O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine, z.B. O-Benzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinylhydroxylamin oder O,N,N-Triacetylhydroxylamin;
- N,N'-Diacylsulfurylamide, z. B. N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetylsulfurylamid oder N,N'-Diethyl-N,N'-dipropionylsulfurylamid;
- acylierte Lactame wie beispielsweise Acetylcaprolactam, Carbonylbiscaprolactam, Octanoylcaprolactam oder Benzoylcaprolactam;
- Anthranilderivate wie z.B. 2-Methylantranil oder 2-Phenylantranil;
- Triacylcyanurate, z.B. Triacetylcyanurat oder Tribenzoylcyanurat;

- Oximester und Bisoximester wie z.B. o-Acetylacetonoxim oder Bisisopropyliminocarbonat;
- Carbonsäureanhydride, z. B. Essigsäureanhydrid, Benzoesäureanhydrid, m-Chlorbenzoesäureanhydrid oder Pht-halsäureanhydrid;
- Enolester wie z.B. Isopropenylacetat;
- 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazoline, z. B. 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxyimidazolin;
- Tetraacetylglycoluril und Tetrapropionylglycoluril;
- diacylierte 2,5-Diketopiperazine, z.B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin;
- ammoniumsubstituierte Nitrile wie z.B. N-Methylmorpholiniumacetonitrilmethylsulfat;
- Acylierungsprodukte von Propylendiharnstoff und 2,2-Dimethylpropylendiharnstoff, z. B. Tetraacetylpropylendi-harnstoff;
- α -Acyloxypolyacylmalonamide, z. B. α -Acetoxy-N,N'-diacetylmalonamid;
- Diacyl-dioxohexahydro-1,3,5-triazine, z. B. 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin;
- Benz-(4H)1,3-oxazin-4-one mit Alkylresten, z. B. Methyl, oder aromatischen Resten z. B. Phenyl, in der 2-Position.

[0071] Das beschriebene Bleichsystem aus Bleichmitteln und Bleichaktivatoren kann gegebenenfalls noch Bleich-katalysatoren enthalten. Geeignete Bleichkatalysatoren sind beispielsweise quaternierte Imine und Sulfonimine, die beispielsweise beschrieben sind in US-A 5 360 569 und EP-A 453 003. Besonders wirksame Bleichkatalysatoren sind Mangankomplexe, die beispielsweise in der WO-A 94/21777 beschrieben sind. Solche Verbindungen werden im Falle ihres Einsatzes in den Waschmitteln-Formulierungen höchstens in Mengen bis 1,5 Gew.-%, insbesondere bis 0,5 % Gew.-%, im Falle von sehr aktiven Mangankomplexen in Mengen bis zu 0,1 Gew.-%, eingearbeitet.

[0072] Neben dem beschriebenen Bleichsystem aus Bleichmitteln, Bleichaktivatoren und gegebenenfalls Bleichka-talysatoren ist für die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung auch die Verwendung von Systemen mit en-zymatischer Peroxidfreisetzung oder von photoaktivierten Bleichsystemen möglich.

[0073] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulie-rung zusätzlich 0,05 bis 4 Gew.-% Enzyme (K). Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Enzyme sind Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen. Von den Enzymen werden vorzugsweise Mengen von 0,1 bis 1,7 Gew.-%, insbe-sondere vorzugsweise 0,2 bis 1,2 Gew.-%, des konfektionierten Enzyms zugesetzt. Geeignete Proteasen sind z. B. Savinase und Esperase (Hersteller: Novo Nordisk). Eine geeignete Lipase ist z. B. Lipolase (Hersteller: Novo Nordisk). Eine geeignete Cellulase ist z. B. Celluzyme (Hersteller: Novo Nordisk). Auch die Verwendung von Peroxidasen zur Aktivierung des Bleichsystems ist möglich. Man kann einzelne Enzyme oder eine Kombination unterschiedlicher En-zyme einsetzen. Gegebenenfalls kann die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung noch Enzymstabilisato-ren, z. B. Calciumpropionat, Natriumformiat oder Borsäuren oder deren Salze, und/oder Oxidationsverhinderer ent-halten.

[0074] Die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung kann neben den genannten Hauptkomponenten (A) bis (K) noch folgende weitere übliche Zusätze in den hierfür üblichen Mengen enthalten:

- kationische Tenside, üblicherweise in einer Menge bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, beispielsweise C₈bis C₁₆-Dialkyldimethylammoniumhalogenide, Dialkoxymethylammoniumhalogenide oder Imidazoliniumsal-ze mit langkettigem Alkylrest;
- amphotere Tenside, üblicherweise in einer Menge bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, beispielsweise Derivate von sekundären oder tertiären Aminen wie z.B. C₁₂bis C₁₈-Alkylbetaine oder C₁₂- bis C₁₈-Alkylsulfobet-aine oder Aminoxide wie Alkyldimethylaminoxide;
- Vergrauungsinhibitoren und Soil-Release-Polymere (Dabei handelt es sich z.B. um Polyester aus Polyethylenoxi-den mit Ethylenglykol und/oder Propylenglykol und aromatischen Dicarbonsäuren oder aromatischen und alipha-tischen Dicarbonsäuren oder Polyester aus einseitig endgruppenverschlossenen Polyethylenoxiden mit zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen und Dicarbonsäuren. Derartige Polyester sind bekannt, vgl. beispielsweise US-A-3

557 039, GB-A-1 154 730, EP-A-0 185 427, EP-A-0 241 984, EP-A-0 241 985, EP-A-0 272 033 und US-A-5 142 020. Weitere geeignete Soil-Release-Polymere sind amphiphile Propf- oder Copolymere von Vinyl- und/oder Acrylester auf Polyalkylenoxiden, vgl. US-A-4 746 456, US-A-4 846 995, DE-A-3 711 299, US-A-4 904 408, US-A-4 846 994 und US-A-4 849 126, oder modifizierten Cellulosen wie z.B. Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Carboxymethylcellulose. Vergrauungsinhibitoren und Soil-Release-Polymere sind in den Waschmittelformulierungen zu 0,1 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise zu 0,2 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,3 bis 2 Gew.-% enthalten. Bevorzugt eingesetzte Soil-Release-Polymere sind die aus der US-A-4 746 456 bekannten Propfpolymeren von Vinylacetat auf Polyethylenoxid der Molmasse 2500 bis 8000 im Gewichtsverhältnis 1,2:1 bis 3,0:1, sowie handelsübliche Polyethylenterephthalat/Polyoxyethylenterephthalate der Molmasse 3000 bis 25000 aus Polyethylenoxiden der Molmasse 750 bis 5000 mit Terephthalsäure und Ethylenoxid und einem Molverhältnis von Polyethylenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat von 8:1 bis 1:1 und die aus der DE-A-44 03 866 bekannten Blockpolykondensate, die Blöcke aus (a) Ester-Einheiten aus Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 7500 und aliphatischen dicarbonsäuren und/oder Monohydroxymonocarbonsäuren und (b) Ester-Einheiten aus aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen enthalten. Diese amphiphilen Blockcopolymerisate haben Molmassen von 1500 bis 25000.);

- Farbübertragungsinhibitoren, beispielsweise Homo- und Copolymerisate des N-Vinylpyrrolidons, des N-Vinylimidazols, des N-Vinylloxazolidons oder des 4-Vinylpyridin-N-oxids mit Molmassen von 15.000 bis 100.000 sowie vernetzte feinteilige Polymere auf Basis dieser Monomere mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 500, vorzugsweise 0,1 bis 250 µm;
- nichttensidartige Schaumdämpfer oder Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure;
- Komplexbildner (auch in der Funktion von organischen Cobuildern);
- optische Aufheller;
- Polyethylenglykole;
- Parfüme oder Duftstoffe;
- Füllstoffe;
- anorganische Stellmittel, z. B. Natriumsulfat;
- Konfektionierungsmittel;
- Löslichkeitsverbesserer;
- Trübungs- und Perlglanzmittel;
- Farbstoffe;
- Korrosionsinhibitoren;
- Peroxidstabilisatoren;
- Elektrolyte.

[0075] Die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung ist fest, d. h. liegt üblicherweise pulver- oder granulatförmig oder in Extrudat- oder Tablettenform vor.

[0076] Die erfindungsgemäßen pulver- oder granulatförmigen Waschmittel können bis zu 60 Gew.-% anorganische Stellmittel enthalten. Üblicherweise wird hierfür Natriumsulfat verwendet. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Waschmittel aber arm an Stellmitteln und enthalten nur bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt nur bis zu 8 Gew.-% an Stellmitteln, insbesondere bei Kompakt- oder Ultrakompaktwaschmitteln. Die erfindungsgemäßen festen Waschmittel können unterschiedliche Schüttdichten im Bereich von 300 bis 1300 g/l, insbesondere von 550 bis 1200 g/l, vor

EP 1 002 046 B1

allem 650 bis 1100 g/l, besitzen. Moderne Kompaktwaschmittel besitzen in der Regel hohe Schüttdichten und zeigen einen Granulataufbau. Zur erwünschten Verdichtung der Waschmittel können die in der Technik üblichen Verfahren eingesetzt werden.

[0077] Die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung wird nach üblichen Methoden hergestellt und gegebenenfalls konfektioniert.

[0078] Im folgenden werden typische Zusammensetzungen für Kompakt-Vollwaschmittel und Color-Waschmittel angegeben (die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht; die Angaben in Klammern bei den Zusammensetzungen (a) und (b) sind Vorzugsbereiche):

(a) Zusammensetzung Kompakt-Vollwaschmittel (pulver- oder granulatförmig)

[0079]

1-40%	(2-30%)	mindestens eines Glycin-N,N-diessigsäure-Derivats (D)
1-30%	(5-27%)	mindestens eines anorganischen Builders auf Carbonat-Basis (A)
0-8%	(1,5-8% oder 0-0,5%)	mindestens eines anorganischen Builders auf Basis von kristallinen oder amorphen Alumosilikaten und/oder kristallinen oder amorphen Silikaten (B)
0-5%	(0,05-2%)	mindestens eines anorganischen Builders auf Phosphat-Basis (C)
0,1-40%	(1-30%)	mindestens eines anionischen Tensids (E)
0,5-50%	(1-40%)	mindestens eines nichtionischen Tensids (F)
0-10%	(0,5-5%)	mindestens eines organischen Cobuilders (G)
5-40%	(13-30%)	eines anorganischen Bleichmittels (H)
0,01-15%	(0,5-9%)	eines Bleichaktivators (J)
0-1,5%	(0-0,5%)	eines Bleichkatalysators
0-6%	(0,2-3%)	eines Farbübertragungsinhibitors
0-3,5%	(0,2-2,5%)	eines Soil-Release Polymers
0,05-4%	(0,1-1,7%)	Enzym oder Enzymmischung (K)

[0080] Weitere übliche Zusätze:

Natriumsulfat, Komplexbildner, Phosphonate, optische Aufheller, Parfümöle, Schaumdämpfer, Vergrauungsinhibitoren, Bleichstabilisatoren.

(b) Zusammensetzung Color-Waschmittel (pulver- oder granulatförmig)

[0081]

1-40%	(2-30%)	mindestens eines Glycin-N,N-diessigsäure-Derivats (D)
1-30%	(5-27%)	mindestens eines anorganischen Builders auf Carbonat-Basis (A)

EP 1 002 046 B1

(fortgesetzt)

5	0-8%	(1,5-8% oder 0-0,5%)	mindestens eines anorganischen Builders auf Basis von kristallinen oder amorphen Alumosilikaten und/oder kristallinen oder amorphen Silikaten (B)
	0-5%	(0,05-2%)	mindestens eines anorganischen Builders auf Phosphat-Basis (C)
	0,1-40%	(1-30%)	mindestens eines anionischen Tensids (E)
10	0,5-50%	(1-40%)	mindestens eines nichtionischen Tensids (F)
	0-10%	(0,5-5%)	mindestens eines organischen Cobuilders (G)
15	0-15%	(0-5%)	eines anorganischen Bleichmittels (H)
	0,05-6%	(0,2-3%)	eines Farbübertragungsinhibitors
	0,1-2,5%	(0,2-1,5%)	Enzym oder Enzymmischung (K)
20	0,1-3,5%	(0,2-2,5%)	Soil-Release-Polymer

[0082] Weitere übliche Zusätze:

Natriumsulfat, Komplexbildner, Phosphonate, optische Aufheller, Parfümöle, Schaumdämpfer, Vergrauungsinhibitoren, Bleichstabilisatoren

Beispiele

[0083] Wenn nichts anderes angegeben ist, beziehen sich sämtliche Prozentangaben auf das Gewicht.

Bestimmung der anorganischen Gewebeablagerungen (Inkrustierung)

[0084] Die in Tabelle 1 beschriebenen Waschmittelformulierungen (WM 1 bis 5) wurden zum Waschen von Testgewebe aus Baumwolle verwendet. Die Waschbedingungen sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die Zahl der Waschzyklen betrug 15. Nach dieser Anzahl von Wäschen wurde der Aschegehalt des Prüfgewebes durch Veraschung bei 700°C ermittelt.

Tabelle 1

	WM 1 [%]	WM 2 [%]	WM 3 [%]	WM 4 [%]	WM 5 [%]
lin. Alkylbenzolsulfonat	6,00	6,00	6,00	6,00	
C ₁₂ - bis C ₁₈ -Alkylsulfat	2,00	2,00	2,00	2,00	
C ₁₃ - bis C ₁₅ -Oxoalkohol x 7 EO	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00
AGDA, Na-Salz		5,00	10,00	15,00	20,00
Seife	1,00	1,00	1,00	1,00	
Silicatbuilder	36,00	5,00			
Natriummetasilikat x 5 H ₂ O	3,50		3,50		
Natriumcarbonat	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00
Carboxymethylcellulose	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Natriumperboratmonohydrat	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
TAED	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
Natriumsulfat	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00

EP 1 002 046 B1

Tabelle 1 (fortgesetzt)

	WM 1 [%]	WM 2 [%]	WM 3 [%]	WM 4 [%]	WM 5 [%]
Wasser	9,50	39,00	35,50	34,00	38,00

[0085] Die Abkürzungen in Tabelle 1 haben folgende Bedeutung:

TAED: Tetraacetylenylendiamin

AGDA: Alkylglycin-N,N-diessigsäure der Formel I mit R = linearem C₇-Alkyl bis C₁₅-Alkyl

[0086] Der Silikatbuildergehalt des Waschmittels 1 (Standardkompakti waschmittel zum Vergleich) wurde von 36 % auf 5 bzw. 0 % (WM 2-5) reduziert. Gleichzeitig wurden 5, 10, 15 oder 20 % AGDA (Na-Salz) zugefügt. Um die Ergebnisse vergleichen zu können, wurde die zu 100 % fehlende Menge durch Wasser ergänzt.

Tabelle 2

Waschbedingungen Inkrustierung	
Gerät	Launder-o-meter der Fa. Atlas, Chicago, USA
Waschflotte	250 ml
Waschdauer	30 Min. bei 60°C
Waschzyklen	15
Waschmitteldosierung	4,5 g/l
Wasserhärte	4 mmol/l Ca:Mg = 4:1
Flottenverhältnis	1:12,5
Prüfgewebe	Baumwoll-Gewebe EMPA 211 (Eidgenössische Materialprüfungsanstalt, St. Gallen, Schweiz)

Ergebnisse:

[0087]

Tabelle 3

Bsp.	Waschmittel	36 % Si-Builder	0 % AGDA	Aschegehalt [%]
1	WM 1	Zeolith A		5,15
2	WM 1	Zeolith P		5,43
3	WM 1	SKS 6		5,22
4	WM 1	Britesil H 20		4,98
Bsp.	Waschmittel	5 % Si-Builder	5 % AGDA	Aschegehalt [%]
5	WM 2	Zeolith A	C 13-AGDA	3,31
6	WM 2	Zeolith A	C 15-AGDA	3,11
7	WM 2	Zeolith P	C 10-AGDA	3,64
8	WM 2	SKS 6	C 11-AGDA	3,70
9	WM 2	SKS 6	C 14-AGDA	3,38
10	WM 2	Britesil H 20	C 13-AGDA	3,20
Bsp.	Waschmittel	0 % Si-Builder	10 % AGDA	Aschegehalt [%]
11	WM 3		C 8-AGDA	3,51
12	WM 3		C 10-AGDA	3,19
13	WM 3		C 13-AGDA	2,53
14	3		C 15-AGDA	2,47

EP 1 002 046 B1

Tabelle 3 (fortgesetzt)

Beispiel	Waschmittel	0 % Si-Builder	15 % AGDA	Aschegehalt [%]
15	WM 4		C 7-AGDA	2,99
16	WM 4		C 11-AGDA	2,38
17	WM 4		C 13-AGDA	1,74
Beispiel	Waschmittel	0 % Si-Builder	20 % AGDA	Aschegehalt [%]
18	WM 5		C 9-AGDA	2,80
19	WM 5		C 13-AGDA	2,08

[0088] Die Ergebnisse zeigen, daß die Waschmittelformulierungen WM 2 bis 5, die einen stark reduzierten bzw. keinen Anteil an Silicatbuildern enthalten, in ihrer inkrustationsinhibierenden Wirkung der herkömmlichen Waschmittelformulierung WM 1 deutlich überlegen sind. Durch Zugabe von Cobuildern (G) kann der Aschegehalt noch weiter verringert werden. Auch das jeweilige Primärwaschvermögen der Formulierungen WM 2 bis 5 ist besser als das Primärwaschvermögen der Formulierung WM 1.

Tabelle 4

In Tabelle 4 sind beispielhaft Zusammensetzungen [in %] moderner erfindungsgemäßer Kompaktwaschmittel-Formulierungen A bis S zusammengestellt

Bestandteile	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
lin.-Alkylbenzolsulfonat			9	3	8	1,5	6	11,5	4	
C12-C18-Alkylsulfat	8	13	3	3	5	13			1,5	11
C12-Fettalkohol x 2 EO-sulfat										4
Alkylglycindicisigsäure, Na-Salz	8	15	11,5	21	14	15	15	9	10	14
C12-C18-Fettalkohol x 4 EO									6	6
C12-C18-Fettalkohol x 7 EO	14	14								
C13-C15-Oxoalkohol x 7 EO			10	10		8	13	14		
C13-C15-Oxoalkohol x 11 EO					9				6	
C16-C18-Glucamid										6
C12-C14-Akylpolyglucosid										
C8-C18-Fettsäuremethyltetraglykolamid										
Seife	3	3	1,5	1,5		1		1		1

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Na-metasilikat x 5,5 H ₂ O	2	3		2						
Na-Silikat					2			3,5		
Mg-silikat						1,4				
Zeolith A			6					3	7	
Zeolith P				4						
Schichsilikat SKS 6										
amorphes Natriumdisilikat					2					
Natriumcarbonat	20	17	20	17	18		22	19	12	12
Natriumhydrogencarbonat						13				
Natriumcitrat						7			10	6
TAED	6	6	5	5	5	6	4,5	6	5,5	7
Na-Perborattetrahydrat			21		24		28		29	
Na-Perboratmonohydrat				21				22		
Na-Percarbonat	21	21				22				28
Carboxymethylcellulose	2,5	1,5	2	2	3,5	1	3	1,5	1,8	2,1
Soil release Additiv 1	1,2	1,2		1,1		0,7			0,7	0,7
Soil release Additiv 2										

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Lipase		0,3	0,7	0,4	0,3	0,3	0,7		0,7	0,7
Protease	1	0,8	0,8	1	0,7	0,8	0,8		0,7	0,7
Cellulase		0,4		0,4	0,4	0,4				
Amylase		0,3			0,4					0,3
Natriumsulfat	8	3	7	4	5	3,5	3	3,5	2,4	
Inkrustationsinhibitor	3					4		4		
Phosphonat								0,2	0,2	
opt. Aufheller	0,3	0,3	0,3	0,3		0,3			0,3	0,3
Farbübertragungsinhibitor										
Wasser	2	0,2	2,2	3,3	2,7	1,4	4	1,8	2,2	0,2
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Bestandteile	K	L	M	N	O	P	Q	R	S
lin. Alkylbenzolsulfonat					4		3		
C12-C18-Alkylsulfat	5	11	13	10	8	4	1		2
C12-Fettalkohol x 2EO-sulfat									1
Alkylglycindicisäure, Na-Salz	17	23	10	17	20	17	16	18	17
C12-C18-Fettalkohol x 4 EO			6	6					8

	K	L	M	N	O	P	Q	R	S
C12-C18-Fettalkohol x 7 EO						16			
C13-C15-Oxoalkohol x 7 EO	16	14			17		14	15	
C13-C15-Oxoalkohol x 11 EO									
C16-C18-Glucamid									8
C12-C14-Alkylpolyglucosid			6						
C8-C18-Fettsäuremethylethylglykolamid				8					
Seife	1	3	2	3	3		1,5		
Na-metasilikat x 5,5 H ₂ O		3	2	3	2	3			1,5
Na-Silikat									
Mg-silikat				1					
Zeolith A									
Zeolith P					2	3			
Schichsilikat SKS 6	6								
amorphes Natriumdisilikat									
Natriumcarbonat	17	17	19	17	20	19	21	20	15
Natriumhydrogencarbonat									
Natriumcitrat									6

	K	L	M	N	O	P	Q	R	S
TAED	6	6	6	6		6	5	5	7
Na-Perborattetrahydrat							21		
Na-Perboratmonohydrat								24	
Na-Percarbonat	22	21	21	21		21			28
Carboximethylcellulose	1,5	1,5	1,5	1,5	3	1,5	2	3	2,1
Soil release Additiv 1			0,7	0,7		1,2		1,1	0,7
Soil release Additiv 2			0,7	0,8					
Lipase			0,7	0,7		0,3		0,3	0,7
Protease			0,7	0,7	1	0,8	1	1	0,7
Cellulase			0,3			0,4		0,4	
Amylase						0,3		0,3	0,3
Natriumsulfat	6		5		8	3	10	6	
Inkrustationsinhibitor					6				
Phosphonat			0,2						
opt. Aufheller			0,3	0,3		0,3	0,3	0,3	0,3
Farbübertragungsinhibitor					2,5				
Wasser	2,5	0,5	4,9	3,3	3,5	3,2	4,2	5,6	1,7

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

	K	L	M	N	O	P	Q	R	S
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

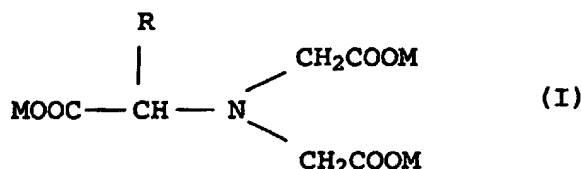
[0089] Die Abkürzungen in Tabelle 4 haben folgende Bedeutung:

TAED:	Tetraacetylenethyldiamin
AGDA:	Alkylglycindiessigsäure der Formel I mit R = linearem C ₇ -Alkyl bis C ₁₅ -Alkyl oder Gemisch aus zwei oder drei Alkyldiessigsäuren der Formel I, z.B. R = Methyl/Tridecyl (Mol-Verh. ca. 1:2), R = α-Ethylpentyl/Tridecyl (Mol-Verh. ca. 1:1), R = Heptyl/Decyl/Pentadecyl (Mol-Verh. ca. 1:1:1) oder R = Dodecyl/Tetradecyl (Mol-Verh. ca. 2:1)
EO:	Ethylenoxid
Farbübertragungsinhibitor:	Polyvinylpyrrolidon, Poly-4-vinylpyridin-N-oxid oder Vinylimidazol/Vinylpyrrolidon-Copolymer
Inkrustationsinhibitor:	Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer Soil-Release Additiv 1: Polyethylenterephthalat/Polyoxyethylenterephthalat im Molverhältnis 3:2; Molmasse des einkondensierten Polyethylenglykols 4000, Molmasse des Polyesters 10000
Soil-Release Additiv 2:	Pfropfpolymerisat von Vinylacetat auf Polyethylenglykol der Molmasse 8000

Patentansprüche

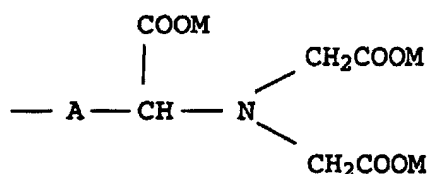
1. Feste Textilwaschmittel-Formulierung, enthaltend

- (A) 5 bis 27 Gew.-% anorganische Builder auf Carbonat-Basis,
- (B) 0 bis 12 Gew.-% anorganische Builder auf Basis von kristallinen oder amorphen Alumosilicaten und/oder kristallinen oder amorphen Silicaten,
- (C) 0 bis 5 Gew.-% anorganische Builder auf Phosphat-Basis,
- (D) 1 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate der allgemeinen Formel I



in der

R für C₅- bis C₃₀-Alkyl oder C₅- bis C₃₀-Alkenyl, welche zusätzlich als Substituenten bis zu 5 Hydroxylgruppen, Sulfatgruppen, Sulfonatgruppen, Formylgruppen, C₁- bis C₄-Alkoxygruppen, Phenoxygruppen oder C₁-bis C₄-Alkoxycarbonylgruppen tragen und durch bis zu 5 nicht benachbarte Sauerstoffatome und/oder Stickstoffatome unterbrochen sein können, Alkoxyat-Gruppierungen der Formel -(CH₂)_k-O-(A¹O)_m-(A²O)_n-Y, in der A¹ und A² unabhängig voneinander 1,2-Alkylengruppen mit 2 bis 4 C-Atomen bezeichnen, Y Wasserstoff, C₁bis C₁₂-Alkyl, Phenyl, C₁- bis C₄-Alkoxycarbonyl oder Sulfo bedeutet und k für die Zahl 1, 2 oder 3 sowie m und n jeweils für Zahlen von 0 bis 50 stehen, wobei die Summe aus m + n mindestens 2 betragen muß, Phenylalkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkyl, wobei alle bei den Bedeutungen für R genannten Phenylkerne noch zusätzlich als Substituenten bis zu drei C₁- bis C₄-Alkyl- gruppen, Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen, Sulfogruppen oder C₁ bis C₄-Alkoxycarbonylgruppen tragen können, oder einen Rest der Formel



steht, wobei A eine C₁- bis C₁₂-Alkylen-Brücke oder eine chemische Bindung bezeichnet, und

M Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium oder substituiertes Ammonium in den entsprechenden stöchiometrischen Mengen bedeutet,

als organische Builderkomponente,

(E) 0 bis 40 Gew.-% anionische Tenside und

(F) 0,5 bis 50 Gew.-% nichtionische Tenside.

2. Feste Textilwaschmittel-Formulierung nach Anspruch 1, enthaltend zusätzlich

(G) 0,05 bis 10 Gew.-% organische Cobuilder in Form von niedermolekularen, oligomeren oder polymeren Carbonsäuren oder Phosphonsäuren oder deren Salzen.

3. Feste Textilwaschmittel-Formulierung nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend zusätzlich

(H) 0,5 bis 40 Gew.-% Bleichmittel in Form von Percarbonsäuren, Addukten von Wasserstoffperoxid an anorganische Salze oder organische Verbindungen oder von anorganischen Peroxosalzen sowie gegebenenfalls

(J) 0,01 bis 15 Gew.-% Bleichaktivatoren.

4. Feste Textilwaschmittel-Formulierung nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend zusätzlich

(K) 0,05 bis 4 Gew.-% Enzyme.

5. Feste Textilwaschmittel-Formulierung nach den Ansprüchen 1 bis 4, enthaltend

(B) 1,5 bis 8 Gew.-% anorganische Builder auf Alumosilicat- bzw. Silicat-Basis.

6. Feste Textilwaschmittel-Formulierung nach den Ansprüchen 1 bis 4, enthaltend

(B) 0 bis 0,5 Gew.-% anorganische Builder auf Alumosilicat- bzw. Silicat-Basis.

7. Feste Textilwaschmittel-Formulierung nach den Ansprüchen 1 bis 6, bei der das Gew.-Verhältnis von (D) Glycin-N, N-Diessigsäure-Derivaten I zu (B) Alumosilicaten bzw. Silicaten bei Anwesenheit der Komponente (B) 50 : 1 bis 1 : 5 beträgt.

8. Feste Textilwaschmittel-Formulierung nach den Ansprüchen 1 bis 7, enthaltend als Komponente (D) solche Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate I, bei denen R für geradkettige oder verzweigte unsubstituierte C₅- bis C₂₀-Alkyl- oder C₅- bis C₂₀-Alkenyl-Reste steht, die durch bis zu 5 nicht benachbarte Sauerstoffatome und/oder Stickstoffatome unterbrochen sein können.

9. Feste Textilwaschmittel-Formulierung nach den Ansprüchen 1 bis 8, enthaltend

(E) 0 bis 6 Gew.-% anionische Tenside mit einer oder mehreren Sulfat-Gruppen, einer oder mehreren Sulfonat-Gruppen, einer oder mehreren Phosphat-Gruppen oder einer oder zwei Carboxylat-Gruppen.

10. Feste Textilwaschmittel-Formulierung nach den Ansprüchen 1 bis 9 mit einer Schüttdichte von 300 bis 1300 g/l.

Claims

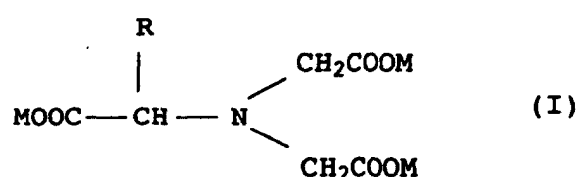
1. A solid textile detergent formulation, comprising

(A) from 5 to 27% by weight of inorganic builders based on carbonates,

(B) from 0 to 12% by weight of inorganic builders based on crystalline or amorphous aluminosilicates and/or crystalline or amorphous silicates,

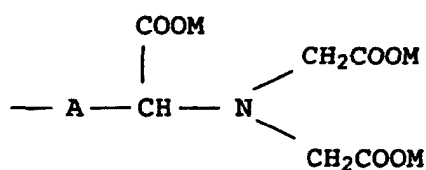
(C) from 0 to 5% by weight of inorganic builders based on phosphates,

(D) from 1 to 40% by weight of one or more glycine-N,N-diacetic acid derivatives of the formula I



where

R is C₅- to C₃₀-alkyl or C₅- to C₃₀-alkenyl, each of which is unsubstituted or substituted by up to 5 hydroxyl, sulfate, sulfonate, formyl, C₁- to C₄-alkoxy, phenoxy or C₁- to C₄-alkoxycarbonyl groups, and may be interrupted by up to 5 nonadjacent oxygen and/or nitrogen atoms, R is furthermore alkoxylate of the formula -(CH₂)_k-O-(A¹O)_m-(A²O)_n-Y, where A¹ and A², independently of one another, are 1,2-alkylene having from 2 to 4 carbon atoms, Y is hydrogen, C₁- to C₁₂-alkyl, phenyl, C₁- to C₄-alkoxycarbonyl or sulfo, k is 1, 2 or 3, and m and n are each from 0 to 50, where the sum m + n must be at least 2, phenylalkyl having from 1 to 20 carbon atoms in the alkyl moiety, where all the phenyl nuclei given in the meanings for R are unsubstituted or substituted by up to three C₁- to C₄-alkyl, hydroxyl, carboxyl, sulfo or C₁- to C₄-alkoxycarbonyl groups, or is a radical of the formula



where A is a C₁- to C₁₂-alkylene bridge or a chemical bond, and

M is hydrogen, alkali metal, alkaline earth metal, ammonium or substituted ammonium in the corresponding stoichiometric quantities,

as organic builder component,

(E) from 0 to 40% by weight of anionic surfactants and

(F) from 0.5 to 50% by weight of nonionic surfactants.

2. A solid textile detergent formulation as claimed in claim 1, additionally comprising

(G) from 0.05 to 10% by weight of organic cobuilders in the form of low molecular weight, oligomeric or polymeric carboxylic acids or phosphonic acids or salts thereof.

3. A solid textile detergent formulation as claimed in claim 1 or 2, additionally comprising

(H) from 0.5 to 40% by weight of bleaching agents in the form of percarboxylic acids, adducts of hydrogen peroxide with inorganic salts or organic compounds or of inorganic peroxy salts and also, if desired, (J) from 0.01 to 15% by weight of bleach activators.

4. A solid textile detergent formulation as claimed in any of claims 1 to 3, additionally comprising

(K) from 0.05 to 4% by weight of enzymes.

5. A solid textile detergent formulation as claimed in any of claims 1 to 4, comprising

(B) from 1.5 to 8% by weight of inorganic builders based on aluminosilicates or silicates.

6. A solid textile detergent formulation as claimed in any of claims 1 to 4, comprising

(B) from 0 to 0.5% by weight of inorganic builders based on aluminosilicates or silicates.

7. A solid textile detergent formulation as claimed in any of claims 1 to 6, in which the weight ratio of (D) glycine-N, N-diacetic acid derivatives I to (B) aluminosilicates or silicates is, when component (B) is present, from 50 : 1 to 1 : 5.

8. A solid textile detergent formulation as claimed in any of claims 1 to 7, comprising as component (D) those glycine-N,N-diacetic acid derivatives I in which R is linear or branched unsubstituted C₅- to C₂₀-alkyl or C₅- to C₂₀-alkenyl, which may be interrupted by up to 5 nonadjacent oxygen and/or nitrogen atoms.

9. A solid textile detergent formulation as claimed in any of claims 1 to 8, comprising

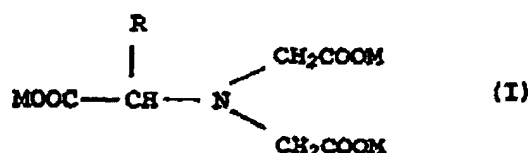
(E) from 0 to 6% by weight of anionic surfactants having one or more sulfate groups, one or more sulfonate groups, one or more phosphate groups or one or two carboxylate groups.

10. A solid textile detergent formulation as claimed in any of claims 1 to 9 having a bulk density of from 300 to 1300 g/l.

Revendications

1. Formulation détergente solide pour textiles contenant

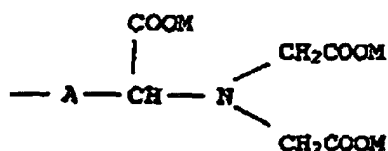
(A) des adjuvants inorganiques à base de carbonates, à raison de 5% à 27% en poids,
(B) des adjuvants inorganiques à base d'aluminosilicates cristallins ou amorphes et/ou de silicates cristallins ou amorphes, à raison de 0% à 12% en poids,
(C) un ou plusieurs dérivés de l'acide glycine-N,N-diacétique, à raison de 1% à 40% en poids, de formule générale I



dans laquelle

R représente un groupe alkyle en C₅ à C₃₀ ou alcényle en C₅ à C₃₀ qui présentent en plus, en tant que substituants, jusqu'à 5 groupes hydroxyle, groupes sulfate, groupes sulfonate, groupes formyle, groupes

alcoxy en C₁ à C₄, groupes phénoxy ou groupes alcoxy(en C₁ à C₄)carbonyle et qui sont éventuellement interrompus par jusqu'à 5 atomes d'azote et/ou atomes d'oxygène non vicinaux, un groupement alcoxy-
late de formule $-(CH_2)_k-O-(A^1O)_m-(A^2O)_n-Y$ dans laquelle A¹ et A² représentent, indépendamment l'un
de l'autre, un groupe 1,2-alcène possédant 2 à 4 atomes de C, Y représente un atome d'hydrogène, un
groupe phényle, alkyle en C₁ à C₁₂, sulfo ou alcoxy(en C₁ à C₄)carbonyle, et k représente le nombre 1,
2 ou 3, et m et n représentent chacun un nombre allant de 0 à 50, la somme de m + n étant d'au moins
2, des groupes phénylalkyle possédant 1 à 20 atomes de C dans le groupe alkyle, tous les noyaux
phényle mentionnés dans la définition de R portant éventuellement en plus, en tant que substituants,
jusqu'à trois groupes alkyle en C₁ à C₄, groupes hydroxyle, groupes carboxyle, groupes sulfo, ou groupes
alcoxy(en C₁ à C₄)carbonyle, ou un groupe de formule



dans laquelle A représente un pont alcène en C₁ à C₁₂ ou une liaison chimique, et
M représente un atome d'hydrogène, de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux, un groupe ammonium
ou ammonium substitué, en quantité stoechiométrique appropriée,

en tant que composant adjuvant organique,
(E) des tensio-actifs anioniques à raison de 0% à 40% en poids, et
(F) des tensio-actifs non ioniques à raison de 0,5% à 50% en poids.

2. Formulation détergente solide pour textiles selon la revendication 1, contenant en plus

(G) des coadjuvants organiques, à raison de 0,05% à 10% en poids, sous la forme d'acides phosphoniques
ou d'acides carboxyliques à faible masse moléculaire, oligomères ou polymères, ou de leurs sels.

3. Formulation détergente solide pour textiles selon la revendication 1 ou 2, contenant en plus

(H) des agents de blanchiment, à raison de 0,5% à 40% en poids, sous la forme d'acides percarboxyliques,
de produits d'addition du peroxyde d'hydrogène avec des sels inorganiques ou des composés organiques, ou
de sels peroxy inorganiques, ainsi qu'éventuellement
(J) des activateurs de blanchiment à raison de 0,01% à 15% en poids.

4. Formulation détergente solide pour textiles selon les revendications 1 à 3, contenant en plus

(K) des enzymes à raison de 0,05% à 4% en poids.

5. Formulation détergente solide pour textiles selon les revendications 1 à 4, contenant

(B) des adjuvants inorganiques à base d'aluminosilicates et/ou de silicates, à raison de 1,5% à 8% en poids.

6. Formulation détergente solide pour textiles selon les revendications 1 à 4, contenant

(B) des adjuvants inorganiques à base d'aluminosilicates et/ou de silicates, à raison de 0% à 0,5% en poids.

**7. Formulation détergente solide pour textiles selon les revendications 1 à 6, présentant, en présence du composant
(B), un rapport pondéral de (D) dérivés d'acide glycine-N,N-diacétique I à (B) aluminosilicates ou les silicates,
allant de 50:1 à 1:5.**

**8. Formulation détergente solide pour textiles selon les revendications 1 à 7, contenant, en tant que composant (D),
les dérivés d'acide glycine-N,N-diacétique I, dans lesquels R représente un groupe alcényle en C₅ à C₂₀ ou alkyle**

EP 1 002 046 B1

en C₅ à C₂₀ non substitué à chaîne linéaire ou ramifiée, groupe qui est éventuellement interrompu par jusqu'à 5 atomes d'azote et/ou atomes d'oxygène non vicinaux.

- 5 **9.** Formulation détergente solide pour textiles selon les revendications 1 à 8, contenant

(E) des tensio-actifs anioniques, à raison de 0% à 6% en poids, présentant un ou plusieurs groupes sulfate, un ou plusieurs groupes sulfonate, un ou plusieurs groupes phosphate ou un ou deux groupes carboxylate.

- 10 **10.** Formulation détergente solide pour textiles selon les revendications 1 à 9, présentant une masse volumique apparente allant de 300 g/L à 1 300 g/L.