

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 004 658 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
31.05.2000 Patentblatt 2000/22

(51) Int. Cl.⁷: **C11D 3/39**, C11D 3/395,
C11D 3/20, C11D 17/06

(21) Anmeldenummer: **99122631.7**

(22) Anmeldetag: **13.11.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **24.11.1998 DE 19854083**

(71) Anmelder:
**Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder: **Bergmann, Michael, Dr.
40489 Düsseldorf (DE)**

(54) **Citronensäurehaltiges Waschmittel**

(57) Waschmittel mit einer verbesserten Unterstützung der Entfernung von bleichbaren Anschmutzungen auf Textilien enthalten weniger als 10 Gew. - % an Bleichmittel sowie Citronensäure und eine weitere organische Säure als separat bzw. nachträglich zuge-mischte Komponenten zur Unterstützung der Entfernung von bleichbaren Anschmutzungen. Hierbei weist die Citronensäure eine Teilchengrößenverteilung auf, bei welcher mindestens 80 Gew.-% der Teilchen eine Größe zwischen 1500 und 2000 µm aufweisen, während die zusätzliche organische Säure eine Teilchengrößenverteilung aufweist, bei welcher mindestens 80 Gew.-% kleiner als 350 µm sind. Insgesamt weisen 10 bis 30 Gew.-% der gesamten Säureteilchen eine Größe zwischen 1750 und 2000 µm und 10 bis 30 Gew.-% der gesamten Säureteilchen eine Größe kleiner 150 µm auf.

EP 1 004 658 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung richtet sich auf ein Waschmittel mit weniger als 10 Gew.-% an Bleichmittel und mit Citronensäure als separat bzw. nachträglich zugemischter Komponente zur Unterstützung der Entfernung von bleichbaren 5 Ansammlungen, wobei die Citronensäure eine Teilchengrößenverteilung aufweist, bei welcher mindestens 80 Gew.-% der Teilchen eine Größe zwischen 1500 und 2000 µm aufweisen, und mit zu der grobkörnigen Citronensäure zusätzlicher, ebenfalls separat bzw. nachträglich zugemischter organischer Säure, wobei die zusätzliche organische Säure eine Teilchengrößenverteilung aufweist, bei welcher mindestens 80 Gew.-% kleiner als 350 µm sind, sowie mit anionischen und/oder nichtionischen Tensiden sowie Buildersubstanzen.

[0002] Citronensäure ist seit langer Zeit als Waschmittelinhaltsstoff bekannt. Sie dient vor allem zur Herabsetzung des pH-Werts der zumeist stark alkalischen Mittel in der wäßrigen Flotte, wobei der Zusatznutzen erzielt wird, daß sowohl die Citronensäure als auch das durch die Neutralisation der Citronensäure erhaltene Citrat (Co-)Buildereigen- 10 schaften aufweisen.

[0003] So beschreibt bereits die deutsche Patentanmeldung **DE-A-28 27 571** (Akzo) allgemein Waschmittel, welche eine granulare alkalische, insbesondere Carbonat-haltige sich langsamer lösende Komponente sowie 5 bis 30 15 Gew.-% einer separaten organischen Säure, vorzugsweise Citronensäure, enthalten. Dabei wird im Rahmen einer „sauren Vorwäsche“ in handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen bereits bei Temperaturen von 25 °C durch die sich bei diesen Temperaturen bereits lösende Citronensäure eine Enthärtung der Flotte erreicht, so daß bei Temperaturen um 40 °C bei Lösebeginn der alkalischen Komponente, die Flotte bereits derart enthärtet ist, daß die Gefahr der Bil- 20 dung von Calciumcarbonat und damit der Bildung von Calciumcarbonatrückständen auf den Textilien weitgehend minimiert wird. Es werden hierbei weder das Schüttgewicht noch die Teilchengrößenverteilung der zugesetzten organischen Säuren genannt. Zu den weiteren Bestandteilen der Mittel zählen u.a. Peroxybleichmittel wie Perborate.

[0004] Auch in der internationalen Patentanmeldung **WO-A-91/17232** (P&G) werden Waschmittel beschrieben, welche als Builder 20 bis 30 Gew.-% Zeolith, 5 bis 20 Gew.-% Alkalimetallcarbonat sowie 1 bis 3 Gew.-% Alkalimetall- 25 silikat und 4 bis 10 Gew.-% Citronensäure aufweisen. Weitere Inhaltsstoffe sind beispielsweise Peroxybleichmittel wie Perborat. Während die granularen Mittel zur Ausbildung eines Schüttgewichts von 500 bis 600 g/l üblicherweise sprühgetrocknet werden und auch das Carbonat im sprühgetrockneten Anteil enthalten, wird die Citronensäure, welche den pH-Wert in 1%iger Lösung in Wasser bei 20 °C auf Werte zwischen 7 und 9,3 absenken soll, nachträglich zugemischt, da bei Mitversprühung der Citronensäure im sprühzutrocknenden Slurry die Neutralisation der Citronensäure bereits im 30 Slurry und nicht - wie gewünscht - in der wäßrigen Waschflotte vonstatten gehen würde. Die Teilchengrößenverteilung der separat zugesetzten Citronensäure spielt dabei wiederum keine Rolle. Aufgrund des relativ niedrigen pH-Werts in der wäßrigen Flotte sollen die Farben von farbigen Textilien besser erhalten bleiben.

[0005] Granulare Wasch- oder Reinigungsmittel mit einer Schüttdichte von 650 bis 1100 g/l, welche anionische und/oder nichtionische Tenside sowie als Buildermaterialien u.a. 5 bis 30 Gew.-% Natriumcarbonat und/oder -bicarbo- 35 nat und/oder -sesquicarbonat enthalten, zeigen gemäß der Lehre des europäischen Patents **EP-B-0 534 525** (Henkel) gute Dispergiereigenschaften in der wäßrigen Flotte, wenn sie als weitere Komponente 1 bis 15 Gew.-% nachträglich zugesetzte Citronensäure enthalten, wobei diese Citronensäure zu mindestens 80 Gew.-% Teilchen einer Teilchen- gröÙe von 350 und 1500 µm aufweisen muß. Sowohl geringere Teilchengrößen als auch gröÙere Granulate führen nicht zu dem gewünschten Effekt der erhöhten Dispergierung in wäßriger Flotte. Als weitere übliche Bestandteile sind 40 in den Mitteln Peroxybleichmittel enthalten.

[0006] So wie zur Herabsetzung des pH-Werts in der wäßrigen Flotte und zur Wasserenthärtung organische Säuren und insbesondere Citronensäure in Waschmitteln eingesetzt werden, so werden üblicherweise - wie auch oben angegeben - Bleichmittel und insbesondere Peroxybleichmittel wie Perborat oder Percarbonat in Waschmitteln norma- 45 lerweise in Mengen von 15 Gew.-% und drüber eingesetzt, um bleichbare Ansammlungen aus Textilien zu entfernen.

[0007] Bleichmittel haben jedoch nicht nur die Wirkung, daß bleichbare Ansammlungen aus Textilien entfernt werden, sie greifen auch häufig - insbesondere bei oxidationsempfindlichen Qualitäten von Textilfarbstoffen - farbige 50 Textilien an, so daß im Laufe der Zeit die Intensität der Textilfarben nachläßt und die Textilien „verwaschen“ aussehen. Auch kann die Anwendung von Bleichmitteln zu punktförmigen Farbentfernungen auf den Textilien, dem sogenannten pinhole spotting-Effekt, führen. Seit geraumer Zeit sind deshalb Waschmittel im Handel, die explizit für farbige Textilien angewendet werden und die deshalb keine oder nur geringe Mengen, beispielsweise weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, an Bleichmitteln aufweisen. Bei derartig geringen Mengen dient das Bleichmittel lediglich zu hygienischen Zwecken; die Gefahr der Farbentfernung oder Verfärbung der Textilien durch das Bleichmittel sind dann nahezu auszuschließen. Dennoch stellt gerade die Fleckentfernung aus farbigen Textilien bis heute ein Problem dar.

[0008] Aufgabe der Erfindung ist daher die Schaffung eines im wesentlichen bleichmittelfreien Waschmittels mit 55 verbesserter Fleckentfernungseigenschaft.

[0009] Bei einem Waschmittel der eingangs bezeichneten Art wird diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß 10 bis 30 Gew.-% der gesamten Säureteilchen eine Größe zwischen 1750 und 2000 µm und 10 bis 30 Gew.-% der gesamten Säureteilchen eine Größe kleiner 150 µm aufweisen.

[0010] Es wurde gefunden, daß ein gattungsgemäßes Waschmittel, welches zusätzlich durch insgesamt 10 bis 30 Gew.-% an grobteiligen Säureteilchen mit einer Größe zwischen 1750 und 2000 µm und insgesamt 10 bis 30 Gew.-% an feinteiligen Säureteilchen mit einer Größe kleiner 150 µm gekennzeichnet ist, zu einer verbesserten Unterstützung der Entfernung von bleichbaren Anschmutzungen auf Textilien führt.

[0011] Als zusätzliche organische Säure werden vorzugsweise solche eingesetzt, von denen bekannt ist, daß sie auch eine signifikante Builderwirkung aufweisen. Zu diesen zusätzlichen organischen Säuren gehören alle, welche bereits in der deutschen Patentanmeldung DE 28 27 571 aufgeführt sind. Auch die in der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/04650 genannten Polyhydroxycarbonsäuren können verwendet werden. Insbesondere bevorzugt sind dabei Weinsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure und/oder Äpfelsäure. Aber auch Säureanhydride zählen im Rahmen der vorliegenden Erfindung zu den organischen Säuren; hier werden vor allem Bernsteinsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid bevorzugt.

[0012] Darüber hinaus wird Citronensäure eingesetzt. Im Gegensatz zur Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/06450 weist Citronensäure über die verschiedensten Anschmutzungen gesehen eine bessere Bleichleistung auf als beispielsweise Weinsäure, obwohl Weinsäure an gezielten Anschmutzungen auch im Bleichbereich bessere Ergebnisse erzielen kann als Citronensäure.

[0013] Alle organischen Säuren werden als Rohstoff, also nicht in Form eines verarbeiteten Compounds verwendet und liegen daher in dem erfindungsgemäßen Mittel als separate bzw. nachträglich zugemischte Komponente vor. Unter „separat zugemischt“ wird dabei verstanden, daß die organische Säure als eine von mehreren Komponenten mit den übrigen Komponenten zum Waschmittel vermischt wird. Je nach Herstellungsverfahren ist es dabei auch möglich, daß zunächst alle anderen Komponenten hergestellt und gegebenenfalls miteinander vorgemischt sowie möglicherweise weitere Formgebungsschritte der vermischten Komponenten erfolgen und die organische Säure erst danach, also „nachträglich zugemischt“ wird. Die organischen Säuren können dabei in ihrer handelsüblichen Form mit den anderen Komponenten vermischt werden. Beispielsweise hat eine handelsübliche Citronensäure-Qualität eine Teilchengrößenverteilung, bei der mindestens 80 Gew.-% der Teilchen zwischen 350 und 1500 µm liegen. Aber auch feinteiligere Qualitäten mit mindestens 80 Gew.-% kleiner als 350 µm oder gröbere Qualitäten mit mindestens 80 Gew.-% größer als 1500 µm sind erhältlich. Vor allem die gröbere Ware mit Teilchendurchmessern von mindestens 80 Gew.-% größer als 1500 µm kann in dem erfindungsgemäßen Mittel ohne Leistungseinbußen verwendet werden. Diese gröbere Ware kann sogar aus ästhetischer Sicht von Vorteil sein, wenn sie zu Komponenten zugemischt wird, welche ebenfalls ein größeres Kornspektrum aufweisen, beispielsweise Granulate oder Extrudate, die gegebenenfalls verrundet sein können und zu mindestens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einem Teilchendurchmesser oberhalb 400 µm und insbesondere solche, die einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser um 0,8 bis 1,4 mm aufweisen. Die gröbere Citronensäure - Ware besteht zu mindestens 80 Gew.-% aus Teilchen einer Teilchengröße zwischen 1500 und 2000 µm. Die feinteiligere Ware an zusätzlicher organischer Säure (80 Gew.-% kleiner als 350 µm) dient im wesentlichen zum Abputzen der granularen Komponenten. In der Erfindung wird zusätzlich zu der obengenannten grobkörnigen Qualität mit mindestens 80 Gew.-% Teilchen mit einem Teilchendurchmesser zwischen 1500 und 2000 µm auch diese feinteilige Ware mit Teilchendurchmessern von mindestens 80 Gew.-% kleiner als 350 µm verwendet.

[0014] Die erfindungsgemäße Größenverteilung an grob- und feinteiligen Säureteilchen läßt sich durch dosiertes und anteiliges Zumischen von grobteiliger Citronensäure - Ware und feinteiliger zusätzlicher organischer Säure erreichen.

[0015] Unter granularen Waschmitteln werden teilchenförmige Waschmittel verstanden, welche zu mindestens 60 Gew.-% aus Teilchen mit einer Teilchengröße oberhalb 350 µm bestehen und vorzugsweise mindestens eine Komponente enthalten, welche zu mindestens 80 Gew.-% eine Teilchengröße oberhalb 350 µm aufweisen. Insbesondere bestehen die granularen Mittel zu mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise zu 70 bis 100 Gew.-% aus Komponenten, welche zu mindestens 80 Gew.-% eine Teilchengröße oberhalb 350 µm aufweisen.

[0016] Das Schüttgewicht der Mittel ist von geringerer Bedeutung, da der erfindungsgemäße Effekt nicht vom Schüttgewicht abhängig ist. Bevorzugt werden jedoch Kompaktwaschmittel oder sogenannte Konzentrate mit Schüttgewichten oberhalb von 600 g/l. Erfindungsgemäß beansprucht werden Waschmittel in Granulatform mit Schüttgewichten zwischen 650 und 1100 g/l, wobei Schüttgewichte oberhalb von 700 g/l und insbesondere oberhalb von 750 g/l besonders bevorzugt sind.

[0017] Die Citronensäure wird in dem erfindungsgemäßen Mittel in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% und die zusätzliche organische Säure vorzugsweise in Mengen von weniger als 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 2 bis 6 Gew.-%, eingesetzt.

[0018] Das erfindungsgemäße Mittel ist im wesentlichen frei von Bleichmitteln und insbesondere im wesentlichen frei von Peroxybleichmitteln, wobei im Rahmen dieser Erfindung unter „im wesentlichen frei von“ 0,1 bis 10 Gew.-% verstanden wird. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Mittel absolut frei von Bleichmitteln. Falls jedoch in untergeordneten Mengen, beispielsweise in Mengen von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, Bleichmittel eingesetzt werden sollten, so sind die üblichen Peroxybleichmittel wie Perboratmonohydrat, Perborattetrahydrat und/oder Percarbonat bevorzugt.

[0019] Zu den wesentlichen Inhaltsstoffen der erfindungsgemäßen Mittel zählen außerdem anionische und/oder nichtionische Tenside, wobei es besonders bevorzugt ist, wenn die Mittel sowohl anionische als auch nichtionische Tenside enthalten.

[0020] Als Aniontenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Dabei ist der Einsatz der genannten Alkylbenzolsulfonate besonders bevorzugt.

[0021] Geeignet sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

[0022] Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden.

[0023] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate insbesondere bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN^(R) erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

[0024] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0025] Bevorzugte 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- bis C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0026] Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkoside) in Betracht. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarkoside bzw. die Sarkosinate und hier vor allem Sarkosinate von höheren und gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Oleylsarkosinat.

[0027] Die anionischen Tenside werden vorzugsweise in relativ hohen Mengen, d.h. in Mengen oberhalb 15 Gew.-%, eingesetzt. Aniontenside sind dabei vorteilhafterweise in Mengen zwischen 16 und 30 Gew.-%, bezogen auf die fertigen Mittel, in den Mitteln enthalten.

[0028] Zu den geeigneten anionischen Tensiden zählen auch Seifen, die vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die fertigen Mittel, enthalten sind. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Zusammen mit diesen Seifen oder als Ersatzmittel für Seifen können auch die bekannten Alkenylbernsteinsäuresalze eingesetzt werden. Der Anteil der Seifen und Alkenylbernsteinsäuresalze am Gesamttensidsystem liegt vorzugsweise unterhalb von 10 Gew.-% und insbesondere bei maximal 5 Gew.-%.

[0029] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- und/oder Kaliumsalze vor.

[0030] 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-, Palmkern-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt.

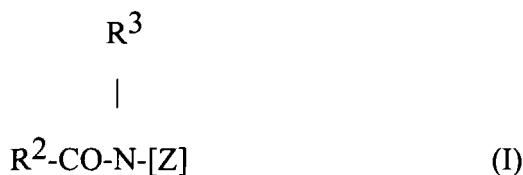
Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0031] 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.

[0032] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Besonders bevorzugt sind C₁₂-C₁₈-Fettsäuremethylester mit durchschnittlich 3 bis 15 EO, insbesondere mit durchschnittlich 5 bis 12 EO.

[0033] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxyde, 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.

[0034] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der R²CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R³ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

[0035] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R⁴ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R⁵ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁-C₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/07331

durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0036] Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen und zwei hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten „Spacer“ voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden jedoch unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur dimere, sondern auch trimere Tenside verstanden.

[0037] Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkoholtris-sulfate und -ethersulfate gemäß der älteren deutschen Patentanmeldung P 195 03 061.3. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether gemäß der älteren deutschen Patentanmeldung P 195 13 391.9 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen.

[0038] Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in den internationalen Patentanmeldungen WO-A-95/19953, WO-A-95/19954 und WO95-A-/19955 beschrieben werden.

[0039] Gegebenenfalls können auch weitere Tenside wie Amphotenside, Kationtenside und/oder zwitterionische Tenside in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein. Beispielsweise können Kationtenside mit avivierenden Eigenschaften verwendet werden, um die Weichheit der Textilien nach dem Waschgang bzw. nach dem Trocknen zu erhöhen.

[0040] Der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an anionischen und/oder nichtionischen Tensiden beträgt vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, insbesondere 20 bis 35 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise mindestens ein Aniontensid, das nicht aus Seife besteht, und mindestens ein Niotensid sowie gegebenenfalls Seife in den Mitteln enthalten sind.

[0041] Als besonders leistungsstark haben sich Mittel erwiesen, welche einen Gehalt an nichtionischen Tensiden von mindestens 2 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 4 Gew.-%, beispielsweise von mindestens 5 Gew.-% aufweisen, wobei Gehalte der fertigen Mittel an nichtionischen Tensiden zwischen 5 und 12 Gew.-% besonders bevorzugt sind, insbesondere dann, wenn die Mittel bei niederen Temperaturen unterhalb von 50 °C angewendet werden. Ein Gehalt der Mittel an nichtionischen Tensiden oberhalb von 12 Gew.-% kann zwar im Prinzip zu einer weiteren Leistungssteigerung der Mittel führen, jedoch hat es sich in mehreren Fällen erwiesen, daß die granularen Mittel bei derart hohen Niotensidgehalten zunehmend an Rieselfähigkeit verlieren und zum Verkleben bis hin zum Verklumpen neigen können. Aus diesem Grunde sind Mengen an Niotensiden oberhalb 12 Gew.-% nicht besonders bevorzugt.

[0042] Gewichtsverhältnisse Aniontenside : Niotenside von mindestens 1:1, vorzugsweise von 2,5:1 bis 1,1:1, haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen, insbesondere dann, wenn der Seifengehalt, bezogen auf den Gesamtensidgehalt, maximal 5 Gew.-% beträgt.

[0043] Zusätzlich zu den genannten Tensiden und insbesondere zusätzlich zu den organischen Säuren enthalten die erfindungsgemäßen Mittel normalerweise übliche weitere anorganische und/oder organische Buildersubstanzen in üblichen Mengen. Dabei können beispielsweise 10 bis 30 Gew.-% an zusätzlichen Buildersubstanzen in den Mitteln enthalten sein.

[0044] Zu den anorganischen Buildersubstanzen gehören vor allem Zeolithe, kristalline Schichtsilikate, Carbonate, amorphe Silikate und mit geringerer Bedeutung auch Phosphate.

[0045] Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P kann beispielsweise Zeolith MAP^(R) (Handelsprodukt der Firma Crosfield) in den Mitteln enthalten sein. 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.

[0046] Geeignete Substitute bzw. Teilsubstitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt.

Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

[0047] Zu den bevorzugten Buildersubstanzen gehören auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

[0048] 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 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 geringeren Mengen, beispielsweise bis maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, in Kombination mit anderen Buildersubstanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen.

[0049] Als Carbonate können sowohl die Monoalkalimetallsalze als auch die Dialkalimetallsalze der Kohlensäure als auch Sesquicarbonat in den Mitteln enthalten sein. Bevorzugte Alkalimetallionen stellen Natrium- und/oder Kaliumionen dar. Der Carbonatgehalt bzw. der Bicarbonatgehalt der Mittel beträgt vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, wobei es in einer Ausführungsform bevorzugt sein kann, das Carbonat und/oder Bicarbonat zumindest teilweise als weitere Komponente separat bzw. nachträglich zuzumischen. Auch Compounds aus beispielsweise Carbonat, Silikat und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen wie beispielsweise Aniontensiden oder anderen, insbesondere organischen Buildersubstanzen, können als separate Komponente in den fertigen Mitteln vorliegen. Eine weitere Komponente, welche nachträglich zugemischt werden kann, ist Silikat, beispielsweise Metasilikat und/oder kristallines schichtförmiges Disilikat. Insgesamt ist es bevorzugt, die genannten nachträglich zugemischten Bestandteile, insbesondere aber Carbonat, Bicarbonat, Metasilikat - wie oben auch für die Citronensäure beschrieben - in grobkörniger Form zuzumischen, wobei es besonders vorteilhaft ist, wenn Carbonat, Bicarbonat und/oder Metasilikat zu mindestens 50 Gew.-% eine Teilchengröße oberhalb von 1 mm und insbesondere zu mindestens 50 Gew.-% oberhalb von 1,2 mm aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegen die in wäßriger Flotte alkalisch reagierenden, nachgemischten bzw. separat zugemischten Bestandteile, insbesondere Carbonat, Bicarbonat und/oder Metasilikat und/oder kristallines schichtförmiges Disilikat, in Mengen von 1 bis 15 Gew.-%, vorteilhafterweise in Mengen von 2 bis 10 Gew.-% vor.

[0050] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Amino-carbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Die Salze der Polycarbonsäuren können zusätzlich zu den organischen Säuren in den Mitteln enthalten sein; ihre Anwesenheit in den Mitteln ist jedoch weniger bevorzugt.

[0051] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen, deren Einsatz zusätzlich zu den organischen Säuren durchaus Vorteile erbringen kann, 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.

[0052] Weitere geeignete Cobuilder sind Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat.

[0053] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und

mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/20029 beschrieben.

[0054] Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000.

[0055] Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden, wobei 20 bis 55 Gew.-%ige wäßrige Lösungen bevorzugt sind.

[0056] Insbesondere bevorzugt sind auch Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

[0057] Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0058] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 beschrieben wird. Ebenfalls geeignet sind auch oxidierte Oligosaccharide gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 196 00 018.

[0059] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

[0060] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxygruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Glucuronsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0061] Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fett-auswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

[0062] Außer den genannten Inhaltsstoffen können die Mittel bekannte in Waschmitteln üblicherweise eingesetzte Zusatzstoffe, beispielsweise Schauminhibitoren, Salze von Polyphosphonsäuren, optische Aufheller, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Vergrauungsinhibitoren, geringe Mengen an neutralen Füllsalzen sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

[0063] Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

[0064] 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.

[0065] Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen, wie pro-

tein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen, und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden.

[0066] Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

[0067] 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.

[0068] Als Enzymstabilisatoren können die Mittel beispielsweise 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat enthalten. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2-Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Außer Calciumsalzen dienen auch Magnesiumsalze als Stabilisatoren. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$).

[0069] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

[0070] Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

[0071] Die Herstellung der erfindungsgemäßen granularen Waschmittel kann nach jedem bekannten Verfahren wie Sprühtrocknung, Granulierung, Kompaktierung, Pelletierung, Extrusion in Kombination mit einem oder mehreren nachgeschalteten Aufbereitungsvorgängen, welche Formgebungsschritte, Trocknen oder Oberflächenmodifizierung mit flüssigen bis wachsartigen oder festen Stoffen und Mischvorgänge umfassen, durchgeführt werden, wobei die Citronensäure und die zusätzliche organische Säure separat bzw. nachträglich zugemischt werden und damit ein Mittel hergestellt wird, das die organischen Säuren im Fertigprodukt als separate Komponente enthält. Vorteilhafterweise werden zum Erreichen des hohen Schüttgewichts Granulier- und Extrusionsmethoden angewendet. Insbesondere bevorzugt ist hierbei ein Extrusionsverfahren, welches beispielsweise in den europäischen Patenten und internationalen Patentanmeldungen EP-B-0 486 592, WO-A-94/09111, WO-A-96/38530 beschrieben wird. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Granulate oder Extrudate gemäß der Lehre der deutschen Patentanmeldung P 196 38 599.7 hergestellt, wobei das Granulier- oder Extrusionsverfahren derart modifiziert ist, daß zunächst ein festes Vorgemisch hergestellt wird, welches Einzelrohstoffe und/oder Compounds enthält, die bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar als Feststoff vorliegen und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt nicht unter 45 °C aufweisen, sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% bei Temperaturen unter 45 °C und einem Druck von 1 bar flüssige nichtionische Tenside enthält, und unter Einsatz von Verdichtungskräften bei Temperaturen von minde-

stens 45 °C in ein Korn überführt sowie gegebenenfalls anschließend weiterverarbeitet oder aufbereitet wird, mit den Maßgaben, daß

- das Vorgemisch im wesentlichen wasserfrei ist und
- im Vorgemisch mindestens ein Rohstoff oder Compound, der bzw. das bei einem Druck von 1 bar und Temperaturen unterhalb von 45 °C in fester Form vorliegt, unter den Verarbeitungsbedingungen aber als Schmelze vorliegt, wobei diese Schmelze als polyfunktioneller, in Wasser löslicher Binder dient, welche bei der Herstellung der Mittel sowohl die Funktion eines Gleitmittels als auch eine Kleberfunktion für die festen Wasch- oder Reinigungsmittelcompounds- bzw. -rohstoffe ausübt, bei der Wiederauflösung des Mittels in wäßriger Flotte hingegen desintegrierend wirkt und
- im Aufbereitungsschritt zumindest die organischen Säuren als separate Komponente zugemischt werden.

[0072] Das erfindungsgemäße Mittel weist insbesondere an bleichbaren Anschmutzungen signifikante Vorteile auf. Weitere Vorteile können aber beispielsweise auch an enzymatischen Anschmutzungen gefunden werden, während die Primärwaschleistung gegenüber fetthaltigen und pigmenthaltigen Anschmutzungen im Durchschnitt als gleich einzustufen ist. Überraschenderweise treten die Vorteile insbesondere an den bleichbaren Anschmutzungen auch schon bei Waschttemperaturen von 60 °C und darunter auf. Auch bei der Handwäsche bei 30 °C oder bis 40 °C zeigt das erfindungsgemäße Mittel Vorteile.

Beispiele

[0073] Die anwendungstechnische Prüfung des Primärwaschvermögens erfolgte unter praxisnahen Bedingungen in Haushaltswaschmaschinen (Miele Novotronic W918). Hierzu wurden die Maschinen mit 3,5 kg sauberer Füllwäsche und 0,5 kg Testgewebe beschickt. Die Testgewebe bestanden aus Baumwolle und waren mit den unten näher erläuterten natürlichen und künstlichen Anschmutzungen imprägniert. Die Anschmutzungen wiesen eine Alterung von 5 bis 6 Tagen auf.

Waschbedingungen für Primärwaschvermögen:

Leitungswasser von 16 °d (äquivalent 160 mg CaO/l), eingesetzte Waschmittelmenge pro Mittel und Maschine 76 g, Waschttemperatur 40 °C oder 60 °C (Buntwaschprogramm, 60minütige Waschzeit), 5fach-Bestimmung.

Auswertung (künstliche Anschmutzungen): Die Messung der Remission %R (460 nm/FL46; Ausblendung des Aufheller-Effekts) erfolgte mit dem Gerät Spectraflash 503.

Auswertung (natürliche Anschmutzungen): Die Messung der Farbabstandswerte dE(w)(AW-Waschwert) (1-Punktmessung) erfolgte mit dem Gerät Minolta CR200/310.

Neben fetthaltigen und pigmenthaltigen Anschmutzungen wurden insbesondere die folgenden künstlichen bleichbaren und enzymatischen Anschmutzungen auf Baumwolle getestet: Rotwein (R), Tee (T), Kakao (K), Waldbeere (W) sowie Milch-Kakao (MK).

Neben fetthaltigen, pigmenthaltigen und enzymatischen Anschmutzungen wurden insbesondere die folgenden natürlichen bleichbaren Anschmutzungen getestet: Rotwein (R), Tee (Messmer, TEE), Instant-Kaffee (Nescafé, IK), Johannisbeersaft (Eden, J) sowie Heidelbeersaft (Eden, H).

[0074] Die Mittel besaßen die nun folgenden Zusammensetzungen (in Gew.-Teilen), wobei M1 und M2 erfindungsgemäße Mittel und V - V3 Vergleichsbeispiele bezeichnen.

	M1	V	V1	M2	V	V3
Basisgranulat 1	88,0	92,0	88,0	-	--	
Basisextrudat 2	-	-	-	86,0	86,0	86,0
Enzymgranulat	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Citronensäure (grob)	4,0	-	-	4,0	-	-

(fortgesetzt)

	M1	V	V1	M2	V	V3
Citrat (grob)	-	-	-	-	6,1	-
Natriumhydrogensulfat	-	-	4,0	-	-	-
Natriumcarbonat	-	-	-	5,0	5,0	-
Natriumbicarbonat	-	-	-	-	-	10,0
Schauminhibitor-Granulat	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
zusätzliche organische Säure (fein)	2,0	-	-	2,0	-	-

[0075] Das Basisgranulat 1 wurde gemäß der Lehre des europäischen Patents EP-B-0 486 592 hergestellt und wies im wesentlichen folgende Zusammensetzung auf: 14 Gew.-% Aniontenside (Alkylbenzolsulfonat und Fettalkylsulfat), zusätzlich 2 Gew.-% Seife, 8 Gew.-% ethoxylierte Fettalkohole, 40 Gew.-% Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz), 7 Gew.-% Trinatriumcitrat-Dihydrat, 5,5 Gew.-% Copolymeres der Acrylsäure und der Maleinsäure, 8 Gew.-% Natriumcarbonat, 2 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon (Rest: Wasser und Salze aus Lösungen). Das Schüttgewicht betrug 780 bis 800 g/l. Ein Basisgranulat, welches durch herkömmliche Granulation/Verdichtung hergestellt worden war und etwa dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Schüttgewicht aufwies, ergab vergleichbare Ergebnisse.

[0076] Das Basisextrudat 2 wurde gemäß der Lehre der deutschen Patentanmeldung P 196 38 599.7 hergestellt und wies im wesentlichen folgende Zusammensetzung auf: 23 Gew.-% Aniontenside (Alkylbenzolsulfonat und Fettalkylsulfat), zusätzlich 1 Gew.-% Seife, 8 Gew.-% ethoxylierte Fettalkohole, 27,5 Gew.-% Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz), 12 Gew.-% Trinatriumcitrat-Dihydrat, 5,5 Gew.-% Copolymeres der Acrylsäure und der Maleinsäure, 6,5 Gew.-% Natriumcarbonat und 5 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 4000. Das Schüttgewicht betrug etwa 800 g/l.

[0077] Das Enzymgranulat enthielt Protease, Amylase und Cellulase im Gewichtsverhältnis 1:1:1.

[0078] Die als „grob“ bezeichneten Qualitäten der Citronensäure wiesen zu 83 Gew.-% Teilchen mit einem Teilchendurchmesser zwischen 1500 und 2000 µm auf. Die zusätzliche organische Säure (fein) wies jeweils zu 81 Gew.-% Teilchen mit einem Teilchendurchmesser kleiner 350 µm auf. Insgesamt wiesen die Säureteilchen eine Größenverteilung auf, bei welcher 25 Gew.-% eine Größe zwischen 1750 und 2000 µm und 15 Gew.-% eine Größe kleiner 150 µm aufwiesen.

[0079] Das Schauminhibitor-Granulat war ein Paraffinentschäumer auf Soda als Träger.

[0080] Die Primärwaschergebnisse sind (auszugsweise) in den Tabellen 1 bis 6 zusammengestellt. Die Abkürzung AW bedeutet dabei immer „Anfangswert der Testanschmutzung“. Alle Tabellen zeigen, daß die erfindungsgemäßen Mittel gegenüber den Vergleichsmitteln deutliche Vorteile an bleichbaren Anschmutzungen (insbesondere bei 40 °C), teilweise auch an enzymatischen Anschmutzungen aufweisen. An fetthaltigen Anschmutzungen und pigmenthaltigen Anschmutzungen waren die Ergebnisse im Durchschnitt sowohl bei 40 °C als auch bei 60 °C vergleichbar. Bei Kosmetikanschmutzungen wurden in bestimmten Fällen wiederum für die erfindungsgemäßen Mittel deutliche Vorteile erzielt (nicht in Tabellen aufgeführt).

Tabelle 1

Primärwaschvermögen von M1 (Remission in %) bei 40 °C			
Anschmutzung	Mittel		
	AW	M1	V1
R	25,5	45,3	42,4
T	24,9	34,3	32,4
K	22,1	63,4	60,9

Tabelle 2

Primärwaschvermögen von M1 (Remission in %) bei 60 °C				
Anschmutzung	Mittel			
	AW	M1	V1	V
R	25,9	45,9	42,0	40,7
T	24,8	34,7	32,6	31,2
K	21,8	66,8	64,8	65,2

Tabelle 3

Primärwaschvermögen von M1 (Farbabstandswerte dE(w)(AW)) bei 40 °C			
Anschmutzung	Mittel		
	AW	M1	V1
R	27,3	15,1	14,6
TEE	23,3	6,3	5,7
IK	42,9	23,5	21,5
J	33,3	15,8	13,6
H	28,6	15,3	12,7

Tabelle 4

Primärwaschvermögen von M1 (Farbabstandswerte dE(w)(AW)) bei 60 °C				
Anschmutzung	Mittel			
	AW	M1	V1	V
R	27,1	17,8	15,6	14,0
TEE	23,9	7,5	6,5	6,2
IK	42,1	25,9	24,1	24,0
J	34,2	16,1	13,9	15,0
H	38,6	25,3	22,7	23,2

Tabelle 5

Primärwaschvermögen von M2 (Remission in %) bei 40 °C				
Anschmutzung	Mittel			
	AW	M2	V2	V3
T	29,0	35,2	29,7	30,4
K	20,8	62,5	60,5	60,5
W	21,3	54,5	49,7	48,6
MK	21,5	72,7	70,3	71,5

Tabelle 6

Primärwaschvermögen von M2 (Farbstandswerte dE(w)(AW)) bei 40 °C				
Anschmutzung	Mittel			
	AW	M2	V2	V3
R	26,6	14,3	10,5	10,2
TEE	25,3	5,5	1,9	2,7
IK	43,2	27,9	26,2	25,3
J	31,4	15,6	13,5	12,1
H	30,7	15,7	12,3	11,9

Patentansprüche

- Waschmittel mit weniger als 10 Gew. - % an Bleichmittel und mit Citronensäure als separat bzw. nachträglich zugemischter Komponente zur Unterstützung der Entfernung von bleichbaren Anschmutzungen, wobei die Citronensäure eine Teilchengrößenverteilung aufweist, bei welcher mindestens 80 Gew.-% der Teilchen eine Größe zwischen 1500 und 2000 µm aufweisen, und mit zu der grobkörnigen Citronensäure zusätzlicher, ebenfalls separat bzw. nachträglich zugemischter organischer Säure, wobei die zusätzliche organische Säure eine Teilchengrößenverteilung aufweist, bei welcher mindestens 80 Gew.-% kleiner als 350 µm sind, sowie mit anionischen und/oder nichtionischen Tensiden sowie Buildersubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß 10 bis 30 Gew.-% der gesamten Säureteilchen eine Größe zwischen 1750 und 2000 µm und 10 bis 30 Gew.-% der gesamten Säureteilchen eine Größe kleiner 150 µm aufweisen.
- Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es in Granulatform ausgebildet ist und ein Schüttgewicht von 650 g/l bis 1100 g/l aufweist.
- Waschmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 10 Gew.-% an separat bzw. nachträglich zugemischter Citronensäure enthält.
- Waschmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es als zusätzliche organische Säure Weinsäure, Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und/oder Äpfelsäure, enthält.
- Waschmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es die zusätzliche organische Säure in Mengen von weniger als 10 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 2 bis 6 Gew.-% enthält.

EP 1 004 658 A2

6. Waschmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich zu den organischen Säuren mindestens einen in wäßriger Flotte alkalisch reagierenden Bestandteil, insbesondere Carbonat, Bicarbonat und/oder Metasilikat und/oder kristallines schichtförmiges Disilikat, in Mengen von 1 bis 15 Gew.-%, vorteilhafterweise in Mengen von 2 bis 10 Gew.-% in nachträglich bzw. separat zugemischter Form enthält.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55