

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 081 214 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**07.03.2001 Patentblatt 2001/10**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C11D 3/00**, C11D 17/00

(21) Anmeldenummer: **00118564.4**

(22) Anmeldetag: **26.08.2000**

(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: **04.09.1999 DE 19942287**

(71) Anmelder:  
**Cognis Deutschland GmbH  
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Weuthen, Manfred, Dr.  
40764 Langenfeld (DE)**  
• **Fabry, Bernd, Dr.  
41352 Korschenbroich (DE)**

(54) **Formkörper mit verbesserter Wasserlöslichkeit**

(57) Vorgeschlagen werden Formkörper mit verbesserter Wasserlöslichkeit, enthaltend Tenside und Sprengmittel, die sich dadurch auszeichnen, daß sie Zusatzstoffe enthalten, der aus einer entschäumenden Verbindung als Kern und einer sie umhüllenden Schicht bestehen.

**EP 1 081 214 A2**

**Beschreibung****Gebiet der Erfindung**

- 5 [0001] Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der festen Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel und betrifft neue Formkörper mit verbesserter Wasserlöslichkeit, welche sich durch einen Gehalt an Tensiden, Sprengmitteln und speziellen beschichteten Entschäumern auszeichnen. Weiter beansprucht wird ein Verfahren zur Herstellung der Formkörper, die sich insbesondere für die Tablettenherstellung eignen.

10 **Stand der Technik**

- [0002] Ein typisches Merkmal anionischer Tenside besteht dann, Schaum zu entwickeln. In vielen Anwendungen, wie beispielsweise in Handgeschirrspülmitteln oder Haarshampoos wird dieser Effekt vom Verbraucher ausdrücklich gewünscht, da er ihn mit Leistungsfähigkeit gleichsetzt, auch wenn dies aus wissenschaftlicher Sicht nicht ohne weiteres zutrifft. Im Bereich der Haushalts- und Industriewaschmitteln, zumal solchen in Tablettenform, ist Schaumentwicklung jedoch im wesentlichen unerwünscht, da sie rasch zu einem Überschaäumen der Maschine führen kann. Nachdem auf anionische Tenside als Bestandteil der Rezepturen wegen ihres speziellen Leistungsprofils in der Regel nicht verzichtet werden kann, besteht die Notwendigkeit, Waschmittelformulierungen mit einer hinreichenden Menge an Entschäumern zu versehen, die einerseits die Schaummenge auf ein akzeptables Maß begrenzen ohne auf der anderen Seite die Rezeptur in ihrer Leistungsfähigkeit zu mindern oder zu teuer werden zu lassen. Aus dem Stand der Technik sind für diesen Zweck eine Vielzahl von Verbindungen bekannt, von denen an dieser Stelle nur die Seifen, die Paraffine und die Silikone genannt werden sollen.

- [0003] Die Herstellung derartiger Entschäumer erfolgt bisher entweder durch Trocknung der entsprechenden wäßrigen Emulsionen bzw. Dispersionen oder durch direktes Aufsprühen der Entschäumerkomponente auf einen Träger. Hierzu werden bekannte Prozesse, wie z.B. Wirbelschichttrocknung bzw. Wirbelschichtgranulierung, Sprühmischverfahren und die konventionelle Gegenstromtrocknung im Sprühlturm genutzt. Hierbei werden in allgemeinen auch Zuschlagsstoffe, wie etwa Natriumsulfat oder Zeolith als Träger eingearbeitet. Hilfsstoffe und Entschäumerkomponente sind - makroskopisch betrachtet - im Granulat homogen verteilt, obwohl sich unter dem Mikroskop erweist, daß das Produkt auch heterogene Bereiche aufweist, beispielsweise Zonen, in denen der Entschäumer konzentriert vorliegt. Konventionelle Entschäumer dieser Art sind in ihrer Wirkung verbesserungswürdig, insbesondere dann wenn es darum geht, Waschmittel, vorzugsweise solche in Tablettenform, auch dann wirkungsvoll zu entschäumen, wenn diese einen hohen Anteil besonders schaumstarker anionischer oder besonders schwer zu entschäumender nichtionischer Tenside enthalten. Eine erste Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, diesem Problem abzuweichen.

- [0004] Im Zusammenhang mit geformten Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln, also insbesondere Tabletten, besteht weiterhin das Problem, daß diese Formkörper eine nicht immer zufriedenstellende Löslichkeit aufweisen. Dies trifft insbesondere für die Löslichkeit in kaltem Wasser und bei der Dosierung in der Einspülkammer der Waschmaschine zu. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, die Auflösungsgeschwindigkeit dieser Formkörper zu verbessern.

40 **Beschreibung der Erfindung**

- [0005] Gegenstand der Erfindung sind Formkörper mit verbesserter Wasserlöslichkeit, enthaltend Tenside und Sprengmittel, die sich dadurch auszeichnen, daß sie Zusatzstoffe enthalten, der aus einer entschäumenden Verbindung als Kern und einer sie umhüllenden Schicht bestehen.

- 45 [0006] Überraschenderweise wurde gefunden, daß unter Mitverwendung von beschichteten Entschäumern nicht nur eine Verbesserung der Schaumkontrolle auch stark schäumender bzw. schwer zu entschäumender Zubereitungen erzielt wird, sondern sich auch deren Auflösungsgeschwindigkeit signifikant steigern läßt. Auf diese Weise lassen sich jetzt beispielsweise auch solche Tabletten herstellen, die in der Anwendung wenig schäumen und gegenüber Vergleichsprodukten des Marktes eine so rasche Auflösung zeigen, daß sie nicht mehr in die Trommel, sondern direkt über die Einspülkammer der Waschmaschine eindosiert werden können.

**Tenside**

- 55 [0007] Die Formkörper können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere bzw. zwittenonische Tenside enthalten; vorzugsweise sind jedoch anionische Tenside bzw. Kombinationen von anionischen und nichtionischen Tensiden zugegen. Typische Beispiele für **anionische Tenside** sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate,  $\alpha$ -Methylestersulfonate, Sulfosäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fett-

säureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise werden Alkylsulfate, Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Methylestersulfonate sowie deren Gemische eingesetzt.

**[0008]** Bevorzugte **Alkylbenzolsulfonate** folgen vorzugsweise der Formel (I),



(I)

in der R für einen verzweigten, vorzugsweise jedoch linearen Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, Ph für einen Phenylrest und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Insbesondere von diesen geeignet sind Dodecylbenzolsulfonate, Tetradecylbenzolsulfonate, Hexadecylbenzolsulfonate sowie deren technische Gemische in Form der Natriumsalze.

**[0009]** Unter **Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten**, die auch häufig als Fettalkoholsulfate bezeichnet werden, sind die Sulfatierungsprodukte primärer und/oder sekundärer Alkohole zu verstehen, die vorzugsweise der Formel (II) folgen,



(II)

in der  $\text{R}^2$  für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und Y für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele für Alkylsulfate, die im Sinne der Erfindung Anwendung finden können, sind die Sulfatierungsprodukte von Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technischen Gemischen, die durch Hochdruckhydrierung technischer Methylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelenschen Oxosynthese erhalten werden. Die Sulfatierungsprodukte können vorzugsweise in Form ihrer Alkalisalze und insbesondere ihrer Natriumsalze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Alkylsulfate auf Basis von  $\text{C}_{16/18}$ -Talg-Fettalkoholen bzw. pflanzliche Fettalkohole vergleichbarer C-Kettenverteilung in Form ihrer Natriumsalze. Im Falle von verzweigten primären Alkoholen handelt es sich um Oxoalkohole, wie sie z.B. durch Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an alpha-ständige Olefine nach dem SHOP-Verfahren zugänglich sind. Solche Alkoholmischungen sind im Handel unter dem Handelsnamen Dobanol<sup>®</sup> oder Neodol<sup>®</sup> erhältlich. Geeignete Alkoholmischungen sind Dobanol 91<sup>®</sup>, 23<sup>®</sup>, 25<sup>®</sup>, 45<sup>®</sup>. Eine weitere Möglichkeit sind Oxoalkohole, wie sie nach dem klassischen Oxoprozeß der Enichema bzw. der Condea durch Anlagerung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an Olefine erhalten werden. Bei diesen Alkoholmischungen handelt es sich um eine Mischung aus stark verzweigten Alkoholen. Solche Alkoholmischungen sind im Handel unter dem Handelsnamen Lial<sup>®</sup> erhältlich. Geeignete Alkoholmischungen sind Lial 91<sup>®</sup>, 111<sup>®</sup>, 123<sup>®</sup>, 125<sup>®</sup>, 145<sup>®</sup>.

**[0010]** Typische Beispiele für **nichtionische Tenside** sind Fettalkoholpolyglycoether, Alkylphenolpolyglycoether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycoether, Fettaminpolyglycoether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Alk(en)yloligoglykoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **kationische Tenside** sind quartäre Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele für **amphotere bzw. zwitterionische Tenside** sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124 oder J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217 verwiesen. Die Formkörper können die Tenside in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 35 und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% - bezogen auf die Formkörper - enthalten.

Sprengmittel

**[0011]** Unter dem Begriff Sprengmittel sind Stoffe zu verstehen, die den Formkörpern zugegeben werden, um

deren Zerfall beim Inkontaktbringen mit Wasser zu beschleunigen. Übersichten hierzu finden sich z.B. in **J.Pharm.Sci. 61 (1972)** oder **Römpf Chemilexikon, 9. Auflage, Band 6, S. 4440**. Die Sprengmittel können im Formkörper makroskopisch betrachtet homogen verteilt vorliegen, mikroskopisch gesehen bilden sie jedoch herstellungsbedingt Zonen erhöhter Konzentration. Zu den bevorzugten Sprengmitteln gehören Polysaccharide, wie z.B. natürliche Stärke und deren Derivate (Carboxymethylstärke, Stärkeglycolate in Form ihrer Alkalisalze, Agar Agar, Guar Gum, Pektine usw.), Cellulosen und deren Derivate (Carboxymethylcellulose, mikrokristalline Cellulose), Polyvinylpyrrolidon, Kollidon, Alginsäure und deren Alkalisalze, amorphe oder auch teilweise kristalline Schichtsilicate (Bentonite), Polyurethane, Polyethylenglycole sowie gaserzeugende Systeme. Weitere Sprengmittel, die im Sinne der Erfindung zugegen sein können, sind beispielsweise den Druckschriften **WO 98/40462** (Rettenmeyer), **WO 98/55583** und **WO 98/55590** (Unilever) und **WO 98/40463**, **DE 19709991** und **DE 19710254** (Henkel) zu entnehmen. Auf die Lehre dieser Schriften wird ausdrücklich Bezug genommen. Die Formkörper können die Sprengmittel in Mengen von 0,1 bis 25, vorzugsweise 1 bis 20 und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% - bezogen auf die Formkörper enthalten.

#### Entschäumer

**[0012]** Ein wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Erfindung besteht im Einsatz von Entschäumern, welche im Kern die entschäumende Verbindung enthalten, welche von einer Hülle umgeben ist, die sich beim Inkontaktbringen mit Wasser leicht löst. Hiermit werden gleich zwei vorteilhafte Effekte bewirkt: zum einen wird nämlich die Entschäumerleistung verbessert, zum anderen verhalten sich die beschichteten Entschäumer ähnlich wie Sprengmittel und verbessern die Auflösegeschwindigkeit der Formkörper signifikant. Es ist daher möglich, einen Teil der im Formkörper enthaltenen Sprengmittel durch die beschichteten Entschäumer auszutauschen. Dabei können die Formkörper die beschichteten Entschäumer in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 2 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die Formkörper - enthalten.

**[0013]** Bei den Entschäumern kann es sich um wachsartige Verbindungen und/oder Silikonverbindungen handeln. Einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entsprechend sind als Entschäumer ausschließlich wachsartige Entschäumerverbindungen enthalten. Als „wachsartig“ werden solche Verbindungen verstanden, die einen Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck über 25 °C (Raumtemperatur), vorzugsweise über 50 °C und insbesondere über 70 °C aufweisen. Die ggf. erfindungsgemäß enthaltenen wachsartigen Entschäumersubstanzen sind in Wasser praktisch nicht löslich, d.h. bei 20 °C weisen sie in 100 g Wasser eine Löslichkeit unter 0,1 Gew.-% auf. Prinzipiell können alle aus dem Stand der Technik bekannten wachsartigen Entschäumersubstanzen enthalten sein. Geeignete wachsartige Verbindungen sind beispielsweise Bisamide, Fettalkohole, Fettsäuren, Carbonsäureester von ein- und mehrwertigen Alkoholen sowie Paraffinwaxe oder Mischungen derselben. Alternativ können natürlich auch die für diesen Zweck bekannten Silikonverbindungen eingesetzt werden.

**[0014]** Geeignete **Paraffinwaxe** stellen im allgemeinen ein komplexes Stoffgemisch ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise seinen Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in **"The Analyst" 87 (1962), 420**, beschrieben, und/oder seinen Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Paraffin durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Dabei sind bei Raumtemperatur vollständig flüssige Paraffine, das heißt solche mit einem Erstarrungspunkt unter 25 °C, erfindungsgemäß nicht brauchbar. Eingesetzt werden können beispielsweise die aus **EP 0309931 A1** bekannten Paraffinwachsgemische aus beispielsweise 26 Gew.-% bis 49 Gew.-% mikrokristallinem Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 62 °C bis 90 °C, 20 Gew.-% bis 49 Gew.-% Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 42 °C bis 56 °C und 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% Weichparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 35 °C bis 40 °C. Vorzugsweise werden Paraffine bzw. Paraffingemische verwendet, die im Bereich von 30 °C bis 90 °C erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können. Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt dieser Flüssiganteil so niedrig wie möglich und fehlt vorzugsweise ganz. So weisen besonders bevorzugte Paraffinwachsgemische bei 30 °C einen Flüssiganteil von unter 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bei 40 °C einen Flüssiganteil von unter 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bei 60 °C einen Flüssiganteil von 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere von 40 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bei 80 °C einen Flüssiganteil von 80 Gew.-% bis 100 Gew.-%, und bei 90 °C einen Flüssiganteil von 100 Gew.-% auf. Die Temperatur, bei der ein Flüssiganteil von 100 Gew.-% des Paraffinwachses erreicht wird, liegt bei besonders bevorzugten Paraffinwachsgemischen noch unter 85 °C, insbesondere bei 75 °C bis 82 °C. Bei den Paraffinwachsen kann es sich um Petrolatum, mikrokristalline Wachse bzw. hydrierte oder partiell hydrierte Paraffinwaxe handeln.

**[0015]** Geeignete **Bisamide** als Entschäumer sind solche, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkylendiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertern Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, p-Phenyl-

diamin und Toluylendiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethylendiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bismyristylethylendiamin, Bispalmitylethylendiamin, Bisstearylethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethylendiamins.

**[0016]** Geeignete **Carbonsäureester** als Entschäumer leiten sich von Carbonsäuren mit 12 bis 28 Kohlenstoffatomen ab. Insbesondere handelt es sich um Ester von Behensäure, Stearinsäure, Hydroxystearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und/oder Laurinsäure. Der Alkoholteil des Carbonsäureesters enthält einen ein- oder mehrwertigen Alkohol mit 1 bis 28 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette. Beispiele von geeigneten Alkoholen sind Behenylalkohol, Arachidylalkohol, Kokosalkohol, 12-Hydroxystearylalkohol, Oleylalkohol und Laurylalkohol sowie Ethylenglykol, Glycerin, Polyvinylalkohol, Saccharose, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbitan und/oder Sorbit. Bevorzugte Ester sind solche von Ethylenglykol, Glycerin und Sorbitan, wobei der Säureteil des Esters insbesondere aus Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure oder Myristinsäure ausgewählt wird. In Frage kommende Ester mehrwertiger Alkohole sind beispielsweise Xylitmonopalmitat, Pentarythritmonostearat, Glycerinmonostearat, Ethylenglykolmonostearat und Sorbitanmonostearat, Sorbitanpalmitat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitandilaurat, Sorbitandistearat, Sorbitandibehenat, Sorbitandioleat sowie gemischte Talgalkylsorbitanmono- und -diester. Brauchbare Glycerinester sind die Mono-, Di- oder Triester von Glycerin und genannten Carbonsäuren, wobei die Mono- oder Diester bevorzugt sind. Glycerinmonostearat, Glycerinmonooleat, Glycerinmonopalmitat, Glycerinmonobehenat und Glycerindistearat sind Beispiele hierfür. Beispiele für geeignete natürliche Ester als Entschäumer sind Bienenwachs, das hauptsächlich aus den Estern  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COO}(\text{CH}_2)_{27}\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COO}(\text{CH}_2)_{25}\text{CH}_3$  besteht, und Carnaubawachs, das ein Gemisch von Carnaubasäurealkylestern, oft in Kombination mit geringen Anteilen freier Carnaubasäure, weiteren langkettigen Säuren, hochmolekularen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, ist.

**[0017]** Geeignete **Carbonsäuren** als weitere Entschäumerverbindung sind insbesondere Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Feilen bzw. gegebenenfalls gehärteten Ölen, wie Talg oder hydrierten Palmöl, erhältlich sind. Bevorzugt sind gesättigte Fettsäuren mit 12 bis 22, insbesondere 18 bis 22 C-Atomen.

**[0018]** Geeignete **Fettalkohole** als weitere Entschäumerverbindung sind die hydrierten Produkte der beschriebenen Fettsäuren.

**[0019]** Weiterhin können zusätzlich **Dialkylether** als Entschäumer enthalten sein. Die Ether können asymmetrisch oder aber symmetrisch aufgebaut sein, d.h. zwei gleiche oder verschiedene Alkylketten, vorzugsweise mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten. Typische Beispiele sind Di-n-octylether, Di-i-octylether und Di-n-stearylether, insbesondere geeignet sind Dialkylether, die einen Schmelzpunkt über 25 °C, insbesondere über 40 °C aufweisen.

**[0020]** Weitere geeignete Entschäumerverbindungen sind Fettketone der Formel (III),



(III)

in der  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 11 bis 25 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 Doppelbindung darstellen. Derartige Ketone stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Zu ihrer Herstellung geht man beispielsweise von Carbonsäuremagnesiumsalzen aus, die bei Temperaturen oberhalb von 300 °C unter Abspaltung von Kohlendioxid und Wasser pyrolysiert werden, beispielsweise gemäß der deutschen Offenlegungsschrift **DE 2553900 OS**. Geeignete Fettketone sind solche, die durch Pyrolyse der Magnesiumsalze von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure hergestellt werden. Bevorzugt sind Hentriacontanon-16; ( $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  steht für einen Alkylrest mit 15 Kohlenstoffatomen), Tritriacontanon-17 ( $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  steht für einen Alkylrest mit 15 Kohlenstoffatomen), Stearon (Pentatriacontanon-18;  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  steht für einen Alkylrest mit 17 Kohlenstoffatomen), Heptatriacontanon-19 ( $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  steht für einen Alkylrest mit 18 Kohlenstoffatomen), Arachinon (Nonatriacontanon-20;  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  steht für einen Alkylrest mit 19 Kohlenstoffatomen), Hentetracontanon-21 ( $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  steht für einen Alkylrest mit 20 Kohlenstoffatomen) und/oder Behenon (Triacontanon-22;  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  steht für einen Alkylrest mit 21 Kohlenstoffatomen).

**[0021]** Weitere geeignete Entschäumer sind **Fettsäurepolyethylenglykolester** der Formel (IV),



(IV)

in der  $\text{R}^5\text{CO}$  für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 0,5 bis 1,5 steht. Derartige Fettsäurepolyethylenglykolester werden vorzugs-

weise durch basisch homogen katalysierte Anlagerung von Ethylenoxid an Fettsäuren erhalten, insbesondere erfolgt die Anlagerung von Ethylenoxid an die Fettsäuren in Gegenwart von Alkanolaminen als Katalysatoren. Der Einsatz von Alkanolaminen, speziell Triethanolamin, führt zu einer äußerst selektiven Ethoxylierung der Fettsäuren, insbesondere dann, wenn es darum geht, niedrig ethoxylierte Verbindungen herzustellen. Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Fettsäurepolyethylenglykolester der Formel (IV), in der  $R^5CO$  für einen linearen Acylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für die Zahl 1 steht. Besonders geeignet ist mit 1 Mol Ethylenoxid ethoxylierte Laurinsäure. Innerhalb der Gruppe der Fettsäurepolyethylenglykolester werden solche bevorzugt, die einen Schmelzpunkt über 25 °C, insbesondere über 40 °C aufweisen.

**[0022]** Innerhalb der Gruppe der wachsartigen Entschäumer werden besonders bevorzugt die beschriebenen Paraffinwaxe alleine als wachsartige Entschäumer eingesetzt oder in Mischung mit einem der anderen wachsartigen Entschäumer, wobei der Anteil der Paraffinwaxe in der Mischung vorzugsweise über 50 Gew.-% - bezogen auf wachsartige Entschäumermischung - ausmacht. Die Paraffinwaxe können bei Bedarf auf Träger aufgebracht sein. Als Trägermaterial sind alle bekannten anorganischen und/oder organischen Trägermaterialien geeignet. Beispiele für typische anorganische Trägermaterialien sind Alkalicarbonat, Alumosilikate, wasserlösliche Schichtsilikate, Alkalisilikate, Alkalisulfate, beispielsweise Natriumsulfat, und Alkaliphosphate. Bei den Alkalisilikaten handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung mit einem Molverhältnis Alkalioxid zu  $SiO_2$  von 1 : 1,5 bis 1 : 3,5. Die Verwendung derartiger Silikate resultiert in besonders guten Korneigenschaften, insbesondere hoher Abriebsstabilität und dennoch hoher Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser. Zu den als Trägermaterial bezeichneten Alumosilikaten gehören insbesondere die Zeolithe, beispielsweise Zeolith NaA und NaX. Zu den als wasserlöslichen Schichtsilikaten bezeichneten Verbindungen gehören beispielsweise amorphes oder kristallines Wasserglas. Weiterhin können Silikate Verwendung finden, welche unter der Bezeichnung Aerosil® oder Sipernat® im Handel sind. Als organische Trägermaterialien kommen zum Beispiel filmbildende Polymere, beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Poly(meth)acrylate, Polycarboxylate, Cellulosederivate und Stärke in Frage. Brauchbare Celluloseether sind insbesondere Alkalicarboxymethylcellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und sogenannte Cellulosemischether, wie zum Beispiel Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, sowie deren Mischungen. Besonders geeignete Mischungen sind aus Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose zusammengesetzt, wobei die Carboxymethylcellulose üblicherweise einen Substitutionsgrad von 0,5 bis 0,8 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit und die Methylcellulose einen Substitutionsgrad von 1,2 bis 2 Methylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit aufweist. Die Gemische enthalten vorzugsweise Alkalicarboxymethylcellulose und nichtionischen Celluloseether in Gewichtsverhältnissen von 80 : 20 bis 40 : 60, insbesondere von 75 : 25 bis 50 : 50. Als Träger ist auch native Stärke geeignet, die aus Amylose und Amylopectin aufgebaut ist. Als native Stärke wird Stärke bezeichnet, wie sie als Extrakt aus natürlichen Quellen zugänglich ist, beispielsweise aus Reis, Kartoffeln, Mais und Weizen. Native Stärke ist ein handelsübliches Produkt und damit leicht zugänglich. Als Trägermaterialien können einzeln oder mehrere der vorstehend genannten Verbindungen eingesetzt werden, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Alkalicarbonat, Alkalisulfate, Alkaliphosphate, Zeolithe, wasserlösliche Schichtsilikate, Alkalisilikate, Polycarboxylate, Celluloseether, Polyacrylat/Polymethacrylat und Stärke. Besonders geeignet sind Mischungen von Alkalicarbonaten, insbesondere Natriumcarbonat, Alkalisilikaten, insbesondere Natriumsilikat, Alkalisulfaten, insbesondere Natriumsulfat und Zeolithen.

**[0023]** Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als Entschäumer eine Mischung aus mindestens einem wachsartigen Entschäumer, vorzugsweise ein Paraffinwachs, und einer entschäumenden Silikonverbindung eingesetzt. Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind geeignete Silikone übliche Organopolysiloxane, die einen Gehalt an feinteiliger Kieselsäure, die wiederum auch silaniert sein kann, aufweisen können. Derartige Organopolysiloxane sind beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP 0496510 A1** beschrieben. Besonders bevorzugt sind Polydiorganosiloxane, die aus dem Stand der Technik bekannt sind. Es können aber auch über Siloxan vernetzte Verbindungen eingesetzt werden, wie sie dem Fachmann unter der Bezeichnung Silikonharze bekannt sind. In der Regel enthalten die Polydiorganosiloxane feinteilige Kieselsäure, die auch silaniert sein kann. Insbesondere geeignet sind kieselsäurehaltige Dimethylpolysiloxane. Vorteilhafterweise haben die Polydiorganosiloxane eine Viskosität nach Brookfield bei 25 °C im Bereich von 5 000 mPas bis 30 000 mPas, insbesondere von 15 000 bis 25 000 mPas. Die Silikone sind vorzugsweise auf Trägermaterialien aufgebracht. Geeignete Trägermaterialien sind bereits im Zusammenhang mit den Paraffinen beschrieben worden. Die Trägermaterialien sind in der Regel in Mengen von 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 45 bis 75 Gew.-% - bezogen auf Entschäumer - enthalten.

#### Wasserlösliche Verbindungen

**[0024]** Die erfindungsgemäßen Formkörper enthalten die das Entschäumerkorn umhüllenden Substanzen - bezogen auf Feststoff - vorzugsweise in Gesamtmengen von 1 bis 25, bevorzugt von 5 bis 20 und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%. Vorzugsweise handelt es sich bei diesen Hüllsubstanzen um wasserlösliche Verbindungen, welche weiter bevorzugt eine Wasserlöslichkeit bei 20 °C von mindestens 10 g/l, vorzugsweise mindestens 50 g/l und insbesondere

100 g/l aufweisen und dabei vorteilhafterweise weitere, für die Gesamtrezeptur nützliche Eigenschaften aufweisen, wie beispielsweise die Komplexierung von Härtebildnern und Schwermetallionen. Alternativ kann die Beschichtung auch aus der Schmelze erfolgen, solange die Hüllsubstanzen nach dem Trocken die erforderliche Wasserlöslichkeit aufweisen.

- 5 **[0025]** In einer ersten Ausführungsform der Erfindung kann es sich bei diesen Hüllstoffen um die **Salze anorganischer Mineralsäuren** handeln. Typische Beispiele sind die Alkali- und/oder Erdalkalisalze, Aluminium- oder Zinksalze der Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Borsäure und Kieselsäure, wobei insbesondere die Alkalisulfat, Alkaliborate und -perborate, die verschiedenen Alkalisilicate („Wassergläser“) und Alkaliphosphate genannt werden sollen. Typische Beispiele sind Magnesiumsulfat-Heptahydrat oder Borax.
- 10 **[0026]** Ferner kommen auch die **Salze organischer Carbonsäuren** in Frage. Typische Beispiele sind die Alkali- und/oder Erdalkalisalze, Aluminium- oder Zinksalze von Monocarbonsäuren mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, als da sind Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Natriumacetat. Anstelle der Monocarbonsäuren können auch entsprechende C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Dicarbonsäuren eingesetzt werden, so daß als geeignete Hüllsubstanzen in gleicher Weise wie oben auch die
- 15 entsprechenden Salze der Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure und Adipinsäure in Frage kommen. Schließlich können auch Salze hydroxyfunktionalisierter mehrwertiger Carbonsäuren eingesetzt werden, wie z.B. die oben genannten Salze von Äpfelsäure, Weinsäure und insbesondere Citronensäure. Hier ist ganz besonders der Einsatz von Alkalicitratat bevorzugt.
- [0027]** Als dritte Gruppe geeigneter Hüllsubstanzen seien die **wasserlöslichen Polymeren** genannt, bei denen es
- 20 sich beispielsweise um Proteinhydrolysate, Polyamide, Polyacrylate und Polyurethane handeln kann. Auch Harnstoff und Polyharnstoff sind geeignet. Weiterhin in Frage kommen Saccharide und Polysaccharide, wie z.B. Saccharose, Maltose oder Stärkehydrolysate.

#### Herstellung der beschichteten Entschäumer

- 25 **[0028]** Die beschichteten Entschäumer lassen sich nach Verfahren herstellen, die bereits für die Produktion von Waschmitteln bekannt und Gegenstand einer weiteren Patentanmeldung der Anmelderin sind. Grundsätzlich wird dabei zunächst das Entschäumerkorn durch Trocknung und gegebenenfalls Granulierung einer entsprechenden Emulsion bzw. Dispersion hergestellt, welches dann mit einer wäßrigen Lösung der Hüllsubstanz in Kontakt gebracht wird.
- 30 Dies geschieht vorzugsweise bei höheren Temperaturen, wobei sich die Hüllsubstanz auf dem Korn niederschlägt und es ganz wesentlich dabei einschließt. Verallgemeinert erfolgt die Herstellung der neuen Waschmittelzusatzstoffe also dergestalt, daß man zunächst eine wäßrige Emulsion oder Dispersion eines Entschäumers trocknet und auf dem sich dabei bildenden Korn aus einer wäßrigen Lösung oder Schmelze eine Hüllsubstanz niederschlägt, gegebenenfalls während das Wasser verdampft. Es ist dabei natürlich sofort klar, daß sich das Verfahren einstufig oder auch zweistufig
- 35 durchführen läßt. Im letzteren Fall wird man zunächst eine entsprechende Entschäumeremulsion bzw. -dispersion trocknen und das getrocknete Pulver, bei dem es sich dann seinerseits auch um ein konventionelles Marktprodukt handeln kann, anschließend beschichten. Im einstufigen, vorzugsweise kontinuierlichen Verfahren werden entweder die wäßrigen Entschäumeremulsionen bzw. -dispersionen oder aber die getrockneten Entschäumerpulver zusammen mit den Beschichtungsmitteln eingesetzt.
- 40 **[0029]** Bei der Trockeneinrichtung, in die die Entschäumeremulsionen bzw. -dispersionen eingebracht, vorzugsweise versprüht werden, kann es sich um beliebige Trockenapparaturen handeln. In einer Verfahrensführung wird die Trocknung als **Sprühtrocknung** in einem Trockenturm durchgeführt. Dabei werden die vorzugsweise wäßrigen Emulsionen bzw. Dispersionen in bekannter Weise einem Trocknungsgasstrom in feinverteilter Form ausgesetzt. Es werden Entschäumerpulver erhalten, die dann in einem zweiten Schritt mit der erforderlichen Menge der Hüllsubstanzen in
- 45 Form einer wäßrigen Lösung innig vermischt werden. Für diesen Vorgang sind Bauteile wie beispielsweise Schaufelmischer der Firma Lödige oder insbesondere Sprühmischer der Firma Schugi von Vorteil, bei denen man das Entschäumerpulver in der Mischkammer vorlegt und die wäßrigen Lösungen der Hüllstoffe aufdüst. Ferner ist es möglich, die Trocknung der Entschäumeremulsionen bzw. -dispersionen und das Vermischen gleichzeitig in einem Wirbelschichttrockner durchzuführen.
- 50 **[0030]** Eine besonders bevorzugte Möglichkeit besteht darin, die gegebenenfalls wäßrigen Entschäumervorprodukte einer **Wirbelschichtgranulierung** („SKET“-Granulierung) zu unterwerfen. Hierunter ist eine Granulierung unter gleichzeitiger Trocknung zu verstehen, die vorzugsweise batchweise oder kontinuierlich erfolgt. Dabei können die Entschäumer sowohl in getrocknetem Zustand als auch als wäßrige Zubereitung eingesetzt werden. Die wäßrigen Lösungen oder Schmelzen der Hüllstoffe werden gleichzeitig oder aber nacheinander über eine oder mehrere Düsen in die
- 55 Wirbelschicht eingebracht. Vorzugsweise wird man über eine Düse in eine mit Keimmaterial annähernd gefüllte Wirbelschicht kontinuierlich Entschäumerpulver einblasen und über eine zweite Düse die Hüllstoffe dosieren. Dies entspricht einer kontinuierlichen fest/flüssig-Herstellung, setzt jedoch voraus, daß entsprechend getrocknetes Entschäumerpulver schon vorliegt. Man kann das Verfahren auch kontinuierlich flüssig/flüssig durchführen. In diesem Fall ist jedoch darauf

zu achten, daß die wäßrige Entschäumerzubereitung bei einer so hohen Temperatur eingebracht wird, daß die Tröpfchen unmittelbar nach Verlassen der Düse getrocknet werden, ohne daß sich der Entschäumer jedoch zersetzt. Umgekehrt müssen die Hüllstoffe, zumal die wäßrigen Lösungen, bei einer solch niedrigen Temperatur eingedüst werden, daß sie nicht unmittelbar nach Verlassen der Düse abtrocknen, sondern sich auf dem Entschäumerkorn niederschlagen können. Die dafür erforderlichen Bedingungen hängen insbesondere vom Querschnitt der Anlage ab und können vom Fachmann durch routinemäßiges Optimieren gefunden werden.

**[0031]** Bevorzugt eingesetzte Wirbelschicht-Apparate besitzen Bodenplatten mit Abmessungen von 0,4 bis 5 m. Vorzugsweise wird die Granulierung bei Wirbelluftgeschwindigkeiten im Bereich von 1 bis 8 m/s durchgeführt. Der Auswurf der Granulate aus der Wirbelschicht erfolgt vorzugsweise über eine Größenklassierung der Granulate. Die Klassierung kann beispielsweise mittels einer Siebvorrichtung oder durch einen entgegengeführten Luftstrom (Sichterluft) erfolgen, der so reguliert wird, daß erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus der Wirbelschicht entfernt und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden. Üblicherweise setzt sich die einströmende Luft aus der beheizten oder unbeheizten Sichterluft und der beheizten Bodenluft zusammen. Die Bodenlufttemperatur liegt dabei zwischen 80 und 400, vorzugsweise 90 und 350 °C. Vorteilhafterweise wird zu Beginn der Granulierung eine Startmasse, beispielsweise ein Entschäumergranulat aus einem früheren Versuchsansatz, vorgelegt. In der Wirbelschicht verdampft das Wasser aus den Emulsionen bzw. Dispersionen, wobei angetrocknete bis getrocknete Keime entstehen, die mit weiteren Mengen Entschäumer umhüllt, granuliert und wiederum gleichzeitig getrocknet werden. Wie schon erläutert, kann man die wäßrigen Lösungen der Hüllsubstanzen auch zusammen mit den Entschäumervorprodukten einsetzen, dies kann jedoch dazu führen, daß ein Teil der Hüllstoffe im Korn landen und die Umhüllung des Korns unvollständig ist. Dies mag in manchen Fällen durchaus für die beabsichtigte Wirkung ausreichen, es ist jedoch vorteilhafter die wäßrigen Lösungen erst gegen Ende des Trocknungsprozesses der Granulierung zuzuführen, um sicherzustellen, daß das Korn ganz wesentlich beschichtet ist. In diesem Zusammenhang wird auf die Lehre der Deutschen Patentanmeldungen **DE 4303211 A1** und **DE 4303176 A1** verwiesen, deren Inhalt hiermit ausdrücklich eingeschlossen wird. Im Sinne der Erfindung können auch Agglomerate eingesetzt werden, die durch Zusammenbacken der Granulate entstehen.

#### Herstellung der Formkörper

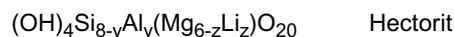
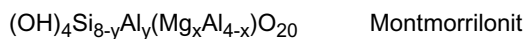
**[0032]** Die Herstellung der Formkörper erfolgt in der Regel durch Tablettierung bzw. Preßagglomeration. Die erhaltenen teilchenförmigen Preßagglomerate können entweder direkt als Waschmittel eingesetzt oder zuvor nach üblichen Methoden nachbehandelt und/oder aufbereitet werden. Zu den üblichen Nachbehandlungen zählen beispielsweise Abpuderungen mit feinteiligen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, wodurch das Schüttgewicht im allgemeinen weiter erhöht wird. Eine bevorzugte Nachbehandlung stellt jedoch auch die Verfahrensweise gemäß den deutschen Patentanmeldungen **DE 19524287 A1** und **DE 19547457 A1** dar, wobei staubförmige oder zumindest feinteilige Inhaltsstoffe (die sogenannten Feinanteile) an die erfindungsgemäß hergestellten teilchenförmigen Verfahrensendprodukte, welche als Kern dienen, angeklebt werden und somit Mittel entstehen, welche diese sogenannten Feinanteile als Außenhülle aufweisen. Vorteilhafterweise geschieht dies wiederum durch eine Schmelzagglomeration. Zur Schmelzagglomeration der Feinanteile an wird ausdrücklich auf die Offenbarung in den deutschen Patentanmeldungen **DE 19524287 A1** und **DE 19547457 A1** verwiesen. In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegen die festen Waschmittel in Tablettenform vor, wobei diese Tabletten insbesondere aus lager- und transporttechnischen Gründen vorzugsweise abgerundete Ecken und Kanten aufweisen. Die Grundfläche dieser Tabletten kann beispielsweise kreisförmig oder rechteckig sein. Mehrschichtentabletten, insbesondere Tabletten mit 2 oder 3 Schichten, welche auch farblich verschieden sein können, sind vor allem bevorzugt. Blau-weiße oder grün-weiße oder blau-grün-weiße Tabletten sind dabei besonders bevorzugt. Die Tabletten können dabei auch gepreßte und ungepreßte Anteile enthalten. Formkörper mit besonders vorteilhafter Auflösengeschwindigkeit werden erhalten, wenn die granularen Bestandteile vor dem Verpressen einen Anteil an Teilchen, die einen Durchmesser außerhalb des Bereiches von 0,02 bis 6 mm besitzen, von weniger als 20, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% aufweisen. Bevorzugt ist eine Teilchengrößenverteilung im Bereich von 0,05 bis 2,0 und besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 mm.

#### Hilfs- und Zusatzstoffe

**[0033]** Weitere bevorzugte Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Formkörper sind anorganische und organische Buildersubstanzen, wobei als anorganische Buildersubstanzen hauptsächlich Zeolithe, kristalline Schichtsilikate und amorphe Silikate mit Buildereigenschaften sowie - wo zulässig - auch Phosphate wie Tripolyphosphate zum Einsatz kommen. Die Buildersubstanzen sind vorzugsweise in den Endzubereitungen in Mengen von 10 bis 60 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten. Sofern die Stoffe wasserlöslich sind, kommen sie gleichzeitig auch als Hüllstoffe zum Einbruch des Tensidkorns in Frage. Dies trifft beispielsweise für die im folgenden beschriebenen Silicate, Dextrine, Polyacrylate und dergleichen zu.

**[0034]** Der als Waschmittelbuilder häufig eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende **Zeolith** ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP<sup>(R)</sup> (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P wie auch Y. Von besonderem Interesse ist auch ein kokristallisiertes Natrium/Kalium-Aluminiumsilikat aus Zeolith A und Zeolith X, welches als VEGOBOND AX<sup>®</sup> (Handelsprodukt der Firma Condea Augusta S.p.A.) im Handel erhältlich ist. 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 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-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.

**[0035]** Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute 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 0164514 A1** 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, wobei β-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO 91/08171** beschrieben ist. Weitere geeignete Schichtsilicate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen **DE 2334899 A1**, **EP 0026529 A1** und **DE 3526405 A1** bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite. Geeignete Schichtsilicate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind z.B. solche der allgemeinen Formeln



mit x = 0 bis 4, y = 0 bis 2, z = 0 bis 6. Zusätzlich kann in das Kristallgitter der Schichtsilicate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilicate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkalitionen, insbesondere Na<sup>+</sup> und Ca<sup>2+</sup> enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Brauchbare Schichtsilicate sind beispielsweise aus **US 3,966,629**, **US 4,062,647**, **EP 0026529 A1** und **EP 0028432 A1** bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilicate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind.

**[0036]** Zu den bevorzugten Buildersubstanzen gehören auch **amorphe Natriumsilikate** mit einem Modul Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> 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 4400024 A1** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

**[0037]** Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten **Phosphate** als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate. Ihr Gehalt beträgt im allgemeinen nicht mehr als 25 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, daß insbesondere Tripolyphosphate schon in geringen Mengen bis maximal

10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, in Kombination mit anderen Buildersubstanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen.

**[0038]** 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 beanstan-  
 5 den ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von  
 10 Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind **Dextrine**, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, bei-  
 15 spielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500 000. 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 Polysacchands 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  
 20 zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2 000 bis 30 000. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung GB **9419091 A1** beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen **EP**  
**0232202 A1**, **EP 0427349 A1**, **EP 0472042 A1** und **EP 0542496 A1** sowie den internationalen Patentanmeldungen **WO**  
 25 **92/18542**, **WO 93/08251**, **WO 93/16110**, **WO 94/28030**, **WO 95/07303**, **WO 95/12619** und **WO 95/20608** bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung **DE 19600018 A1**. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

**[0039]** Weitere geeignete Cobuilder sind Oxydisuccinate und andere Derivate von **Disuccinaten**, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycer-  
 30 intrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften **US 4,524,009**, **US 4,639,325**, in der europäischen Patentanmeldung **EP 0150930 A1** und der japanischen Patentanmeldung **JP 93/339896** beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silikathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

**[0040]** Weitere brauchbare organische **Cobuilder** sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome  
 35 und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

**[0041]** Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung **WO 95/20029** beschrieben.

**[0042]** Geeignete **polymere Polycarboxylate** sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der  
 40 Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150 000 (auf Säure bezogen und jeweils gemessen gegen Polystyrolsulfonsäure). 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 5 000  
 45 bis 200 000, vorzugsweise 10 000 bis 120 000 und insbesondere 50 000 bis 100 000 (jeweils gemessen gegen Polystyrolsulfonsäure). Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden, wobei 20 bis 55 Gew.-%ige wäßrige Lösungen bevorzugt sind. Granulare Polymere werden zumeist nachträglich zu einem oder mehreren Basisgranulaten zugemischt. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der **DE**  
 50 **4300772 A1** als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der **DE 4221381 C2** als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen **DE**  
**4303320 A1** und **DE 4417734 A1** beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acryl-  
 55 säuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen. Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

**[0043]** Weitere geeignete Buildersubstanzen sind **Polyacetale**, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der

europäischen Patentanmeldung **EP 0280223 A1** beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

**[0044]** Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fett-Auswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. 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.

**[0045]** Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate, normale Wassergläser, welche keine herausragenden Buildereigenschaften aufweisen, oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und/oder amorphes Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 1 bis 1 : 4,5, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 3,5, eingesetzt. Der Gehalt an Natriumcarbonat in den endzubereitungen beträgt dabei vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 2 und 35 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat (ohne besondere Buildereigenschaften) beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 1 und 8 Gew.-%.

**[0046]** Außer den genannten Inhaltsstoffen können die Mittel weitere bekannte, in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln üblicherweise eingesetzte Zusatzstoffe, beispielsweise Salze von Polyphosphonsäuren, optische Aufheller, Enzyme, Enzymstabilisatoren, geringe Mengen an neutralen Füllsalzen sowie Farb- und Duftstoffe, Trübungsmittel oder Perglanzmittel enthalten.

**[0047]** Unter den als **Bleichmittel** dienenden, in Wasser  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% und insbesondere bis 30 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

**[0048]** Als **Bleichaktivatoren** können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen atiphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen **DE 19616693 A1** und **DE 19616767 A1** bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung **EP 0525239 A1** beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen **WO 94/27970**, **WO 94/28102**, **WO 94/28103**, **WO 95/00626**, **WO 95/14759** und **WO 95/17498** bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19616769 A1** bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung **DE 196 16 770** sowie der internationalen Patentanmeldung **WO 95/14075** beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 4443177 A1** bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften **EP 0446982 B1** und **EP 0453 003 B1** bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19529905 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19620267 A1** bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19536082 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 196 05 688** beschriebenen Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19620411 A1** bekannten Kobalt-, Eisen-,

Kupfer- und Ruthenium-Aminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 4416438 A1** beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Kobaltkomplexe, die in der europäischen Patentanmeldung **EP 0272030 A1** beschriebenen Kobaltkomplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung **EP 0693550 A1** bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift **EP 0392592 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift **EP 0443651 B1** oder den europäischen Patentanmeldungen **EP 0458397 A1**, **EP 0458398 A1**, **EP 0549271 A1**, **EP 0549272 A1**, **EP 0544490 A1** und **EP 0544519 A1** beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19613103 A1** und der internationalen Patentanmeldung **WO 95/27775** bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, eingesetzt.

**[0049]** 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 protein-, 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. 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  $\alpha$ -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und  $\beta$ -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. 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.

**[0050]** Zusätzlich zu den mono- und polyfunktionellen Alkoholen können die Mittel weitere **Enzymstabilisatoren** enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. 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  $H_2B_4O_7$ ). **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.

**[0051]** 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-sulfostryryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryryl)-4'-(2-sulfostryryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Einheitlich weiße Granulate werden erhalten, wenn die Mittel außer den

üblichen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise  $10^{-6}$  bis  $10^{-3}$  Gew.-%, vorzugsweise um  $10^{-5}$  Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthalten. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux® (Handelsprodukt der Ciba-Geigy).

**[0052]** Als schmutzabweisende Polymere („**soil repellants**“) kommen solche Stoffe in Frage, die vorzugsweise Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen enthalten, wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenglycolterephthalat im Bereich von 50 : 50 bis 90 : 10 liegen kann. Das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglycoleinheiten liegt insbesondere im Bereich von 750 bis 5000, d.h., der Ethoxylierungsgrad der Polyethylenglycolgruppenhaltigen Polymere kann ca. 15 bis 100 betragen. Die Polymeren zeichnen sich durch ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis 200.000 aus und können eine Block-, vorzugsweise aber eine Random-Struktur aufweisen. Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/Polyethylenglycolterephthalat von etwa 65 : 35 bis etwa 90 : 10, vorzugsweise von etwa 70 : 30 bis 80 : 20. Weiterhin bevorzugt sind solche Polymeren, die verknüpfende Polyethylenglycoleinheiten mit einem Molekulargewicht von 750 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis etwa 3000 und ein Molekulargewicht des Polymeren von etwa 10.000 bis etwa 50.000 aufweisen. Beispiele für handelsübliche Polymere sind die Produkte Milease® T (ICI) oder Repelotex® SRP 3 (Rhône-Poulenc).

**[0053]** Als **Entschäumer** können wachsartige Verbindungen eingesetzt werden. Als „wachsartig“ werden solche Verbindungen verstanden, die einen Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck über 25 °C (Raumtemperatur), vorzugsweise über 50 °C und insbesondere über 70 °C aufweisen. Die wachsartigen Entschäumersubstanzen sind in Wasser praktisch nicht löslich, d.h. bei 20 °C weisen sie in 100 g Wasser eine Löslichkeit unter 0,1 Gew.-% auf. Prinzipiell können alle aus dem Stand der Technik bekannten wachsartigen Entschäumersubstanzen enthalten sein. Geeignete wachsartige Verbindungen sind beispielsweise Bisamide, Fettalkohole, Fettsäuren, Carbonsäureester von ein- und mehrwertigen Alkoholen sowie Paraffinwaxe oder Mischungen derselben. Alternativ können natürlich auch die für diesen Zweck bekannten Silikonverbindungen eingesetzt werden.

**[0054]** Geeignete **Paraffinwaxe** stellen im allgemeinen ein komplexes Stoffgemisch ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise seinen Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in **"The Analyst" 87 (1962), 420**, beschrieben, und/oder seinen Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Paraffin durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Dabei sind bei Raumtemperatur vollständig flüssige Paraffine, das heißt solche mit einem Erstarrungspunkt unter 25 °C, erfindungsgemäß nicht brauchbar. Eingesetzt werden können beispielsweise die aus **EP 0309931 A1** bekannten Paraffinwachsgemische aus beispielsweise 26 Gew.-% bis 49 Gew.-% mikrokristallinem Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 62 °C bis 90 °C, 20 Gew.-% bis 49 Gew.-% Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 42 °C bis 56 °C und 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% Weichparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 35 °C bis 40 °C. Vorzugsweise werden Paraffine bzw. Paraffingemische verwendet, die im Bereich von 30 °C bis 90 °C erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können. Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt dieser Flüssiganteil so niedrig wie möglich und fehlt vorzugsweise ganz. So weisen besonders bevorzugte Paraffinwachsgemische bei 30 °C einen Flüssiganteil von unter 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bei 40 °C einen Flüssiganteil von unter 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bei 60 °C einen Flüssiganteil von 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere von 40 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bei 80 °C einen Flüssiganteil von 80 Gew.-% bis 100 Gew.-%, und bei 90 °C einen Flüssiganteil von 100 Gew.-% auf. Die Temperatur, bei der ein Flüssiganteil von 100 Gew.-% des Paraffinwachses erreicht wird, liegt bei besonders bevorzugten Paraffinwachsgemischen noch unter 85 °C, insbesondere bei 75 °C bis 82 °C. Bei den Paraffinwachsen kann es sich um Petrolatum, mikrokristalline Wachse bzw. hydrierte oder partiell hydrierte Paraffinwaxe handeln.

**[0055]** Geeignete **Bisamide** als Entschäumer sind solche, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkylendiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, p-Phenylendiamin und Toluylendiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethylendiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bismyristoylethylendiamin, Bispalmitoylethylendiamin, Bisstearoylethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethylendiamins.

**[0056]** Geeignete **Carbonsäureester** als Entschäumer leiten sich von Carbonsäuren mit 12 bis 28 Kohlenstoffatomen ab. Insbesondere handelt es sich um Ester von Behensäure, Stearinsäure, Hydroxystearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und/oder Laurinsäure. Der Alkoholteil des Carbonsäureesters enthält einen ein- oder mehrwertigen Alkohol mit 1 bis 28 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette. Beispiele von geeigneten Alkoholen sind Behenylalkohol, Arachidylalkohol, Kokosalkohol, 12-Hydroxystearylalkohol, Oleylalkohol und Laurylalkohol sowie Ethylenglykol, Glycerin, Polyvinylalkohol, Saccharose, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbitan und/oder Sorbit. Bevorzugte Ester sind solche von Ethylenglykol, Glycerin und Sorbitan, wobei der Säureteil des Esters insbesondere aus

Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure oder Myristinsäure ausgewählt wird. In Frage kommende Ester mehrwertiger Alkohole sind beispielsweise Xylitmonopalmitat, Pentarythritmonostearat, Glycerinmonostearat, Ethylenglykolmonostearat und Sorbitanmonostearat, Sorbitanpalmitat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitandilaurat, Sorbitandistearat, Sorbitandibehenat, Sorbitandioleat sowie gemischte Talgalkylsorbitanmono- und -diester. Brauchbare Glycerinester sind die Mono-, Di- oder Triester von Glycerin und genannten Carbonsäuren, wobei die Mono- oder Diester bevorzugt sind. Glycerinmonostearat, Glycerinmonooleat, Glycerinmonopalmitat, Glycerinmonobehenat und Glycerindistearat sind Beispiele hierfür, Beispiele für geeignete natürliche Ester als Entschäumer sind Bienenwachs, das hauptsächlich aus den Estern  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COO}(\text{CH}_2)_{27}\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COO}(\text{CH}_2)_{25}\text{CH}_3$  besteht, und Carnaubawachs, das ein Gemisch von Carnaubasäurealkylestern, oft in Kombination mit geringen Anteilen freier Carnaubasäure, weiteren langkettigen Säuren, hochmolekularen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, ist.

**[0057]** Geeignete **Carbonsäuren** als weitere Entschäumerverbindung sind insbesondere Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten bzw. gegebenenfalls gehärteten Ölen, wie Talg oder hydrierten Palmöl, erhältlich sind. Bevorzugt sind gesättigte Fettsäuren mit 12 bis 22, insbesondere 18 bis 22 C-Atomen.

**[0058]** Geeignete **Fettalkohole** als weitere Entschäumerverbindung sind die hydrierten Produkte der beschriebenen Fettsäuren.

Weiterhin können zusätzlich **Dialkylether** als Entschäumer enthalten sein. Die Ether können asymmetrisch oder aber symmetrisch aufgebaut sein, d.h. zwei gleiche oder verschiedene Alkylketten, vorzugsweise mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten. Typische Beispiele sind Di-n-octylether, Di-i-octylether und Di-n-stearylether, insbesondere geeignet sind Dialkylether, die einen Schmelzpunkt über 25 °C, insbesondere über 40 °C aufweisen.

**[0059]** Weitere geeignete Entschäumerverbindungen sind **Fettketone**, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Zu ihrer Herstellung geht man beispielsweise von Carbonsäuremagnesiumsalzen aus, die bei Temperaturen oberhalb von 300 °C unter Abspaltung von Kohlendioxid und Wasser pyrolysiert werden, beispielsweise gemäß der deutschen Offenlegungsschrift **DE 2553900 OS**. Geeignete Fettketone sind solche, die durch Pyrolyse der Magnesiumsalze von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure hergestellt werden.

**[0060]** Weitere geeignete Entschäumer sind **Fettsäurepolyethylenglykolester**, die vorzugsweise durch basisch homogen katalysierte Anlagerung von Ethylenoxid an Fettsäuren erhalten werden. Insbesondere erfolgt die Anlagerung von Ethylenoxid an die Fettsäuren in Gegenwart von Alkanolaminen als Katalysatoren. Der Einsatz von Alkanolaminen, speziell Triethanolamin, führt zu einer äußerst selektiven Ethoxylierung der Fettsäuren, insbesondere dann, wenn es darum geht, niedrig ethoxylierte Verbindungen herzustellen. Innerhalb der Gruppe der Fettsäurepolyethylenglykolester werden solche bevorzugt, die einen Schmelzpunkt über 25 °C, insbesondere über 40 °C aufweisen.

**[0061]** Innerhalb der Gruppe der wachsartigen Entschäumer werden besonders bevorzugt die beschriebenen Paraffinwachse alleine als wachsartige Entschäumer eingesetzt oder in Mischung mit einem der anderen wachsartigen Entschäumer, wobei der Anteil der Paraffinwachse in der Mischung vorzugsweise über 50 Gew.-% - bezogen auf wachsartige Entschäumermischung - ausmacht. Die Paraffinwachse können bei Bedarf auf Träger aufgebracht sein. Als Trägermaterial sind alle bekannten anorganischen und/oder organischen Trägermaterialien geeignet. Beispiele für typische anorganische Trägermaterialien sind Alkalicarbonat, Alumosilikate, wasserlösliche Schichtsilikate, Alkalisilikate, Alkalisulfate, beispielsweise Natriumsulfat, und Alkaliphosphate. Bei den Alkalisilikaten handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung mit einem Molverhältnis Alkalioxid zu  $\text{SiO}_2$  von 1 : 1,5 bis 1 : 3,5. Die Verwendung derartiger Silikate resultiert in besonders guten Korneigenschaften, insbesondere hoher Abriebsstabilität und dennoch hoher Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser. Zu den als Trägermaterial bezeichneten Alumosilikaten gehören insbesondere die Zeolithe, beispielsweise Zeolith NaA und NaX. Zu den als wasserlöslichen Schichtsilikaten bezeichneten Verbindungen gehören beispielsweise amorphes oder kristallines Wasserglas. Weiterhin können Silikate Verwendung finden, welche unter der Bezeichnung Aerosil® oder Sipemat® im Handel sind. Als organische Trägermaterialien kommen zum Beispiel filmbildende Polymere, beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Poly(meth)acrylate, Polycarboxylate, Cellulosederivate und Stärke in Frage. Brauchbare Celluloseether sind insbesondere Alkylcarboxymethylcellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und sogenannte Cellulosemischether, wie zum Beispiel Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, sowie deren Mischungen. Besonders geeignete Mischungen sind aus Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose zusammengesetzt, wobei die Carboxymethylcellulose üblicherweise einen Substitutionsgrad von 0,5 bis 0,8 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit und die Methylcellulose einen Substitutionsgrad von 1,2 bis 2 Methylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit aufweist. Die Gemische enthalten vorzugsweise Alkylcarboxymethylcellulose und nichtionischen Celluloseether in Gewichtsverhältnissen von 80 : 20 bis 40 : 60, insbesondere von 75 : 25 bis 50 : 50. Als Träger ist auch native Stärke geeignet, die aus Amylose und Amylopectin aufgebaut ist. Als native Stärke wird Stärke bezeichnet, wie sie als Extrakt aus natürlichen Quellen zugänglich ist, beispielsweise aus Reis, Kartoffeln, Mais und Weizen. Native Stärke ist ein handelsübliches Produkt und damit leicht zugänglich. Als Trägermaterialien können einzeln oder mehrere der vor-

stehend genannten Verbindungen eingesetzt werden, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Alkalicarbonat, Alkalisulfate, Alkaliphosphate, Zeolithe, wasserlösliche Schichtsilikate, Alkalisilikate, Polycarboxylate, Celluloseether, Polyacrylat/Polymethacrylat und Stärke. Besonders geeignet sind Mischungen von Alkalicarbonaten, insbesondere Natriumcarbonat, Alkalisilikaten, insbesondere Natriumsilikat, Alkalisulfaten, insbesondere Natriumsulfat und Zeolithen.

**[0062]** Geeignete Silikone sind übliche Organopolysiloxane, die einen Gehalt an feinteiliger Kieselsäure, die wiederum auch silaniert sein kann, aufweisen können. Derartige Organopolysiloxane sind beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP 0496510 A1** beschrieben. Besonders bevorzugt sind Polydiorganosiloxane, die aus dem Stand der Technik bekannt sind. Es können aber auch über Siloxan vernetzte Verbindungen eingesetzt werden, wie sie dem Fachmann unter der Bezeichnung Silikonharze bekannt sind. In der Regel enthalten die Polydiorganosiloxane feinteilige Kieselsäure, die auch silaniert sein kann. Insbesondere geeignet sind kieselsäurehaltige Dimethylpolysiloxane. Vorteilhafterweise haben die Polydiorganosiloxane eine Viskosität nach Brookfield bei 25 °C im Bereich von 5 000 mPas bis 30 000 mPas, insbesondere von 15 000 bis 25 000 mPas. Die Silikone sind vorzugsweise auf Trägermaterialien aufgebracht. Geeignete Trägermaterialien sind bereits im Zusammenhang mit den Paraffinen beschrieben worden. Die Trägermaterialien sind in der Regel in Mengen von 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 45 bis 75 Gew.-% - bezogen auf Entschäumer - enthalten.

**[0063]** Als **Parfümöle bzw. Duftstoffe** können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

**[0064]** Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, welche die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können. Falls gewünscht können die Endzubereitungen noch **anorganische Salze** als Füll- bzw. Stellmittel enthalten, wie beispielsweise Natriumsulfat, welches vorzugsweise in Mengen von 0 bis 10, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf Mittel - enthalten ist.

## Beispiele

**[0065] Herstellbeispiel H1.** Eine Wirbelschicht wurde mit bis zu 70 % der Fließbettkapazität mit einem getrockneten Silikon/Paraffin-Entschäumermischung des Handels (Dehydran® 760) als Keimmateriale gefüllt. Anschließend wurde bei einer Bodenlufttemperatur von 160 °C (d.h. einer Temperatur von ca. 95 °C in der Wirbelschicht) weiteres Entschäumerpulver mittels einer ersten Düse kontinuierlich eingebracht. Durch eine zweite Düse wurde zur Beschichtung des Entschäumerkoms eine 56 Gew.-%ige wäßrige Harnstofflösung eingebracht. Die Stoffströme wurden durch regelmäßige Kontrolle des ausgetragenen und klassierten beschichteten Granulates aus der Wirbelschicht so eingestellt, daß der Harnstoffanteil im Endprodukt 25 Gew.-% betrug.

**[0066] Herstellbeispiel H2.** Beispiel H1 wurde unter Einsatz eines pulverförmigen Silikonentschäumers des Marktes (Dow Corning Powdered Antifoam®) wiederholt. Die Beschichtung erfolgte mit einer 60 Gew.-%igen wäßrigen Lösung von Natriumcitrat-dihydrat. Die Stoffströme wurden so eingestellt, daß der Gehalt an Natriumcitrat im Endprodukt 15 Gew.-% betrug.

**[0067] Anwendungstechnische Prüfungen.** Die beiden erfindungsgemäßen beschichteten Entschäumergranulate H1 und H2 sowie der beiden unbeschichteten Ausgangsstoffe Dehydran® 760 und Dow Corning Powdered Antifoam® wurden in Waschmittelrezepturen eingesetzt. Die Zubereitungen wurden zu Tabletten (Gewicht 40 g) verpreßt, luftdicht verpackt und anschließend für 2 Wochen bei 40 °C gelagert. Die Zusammensetzung der Waschmitteltabletten ist Tabelle 1 zu entnehmen. Die Rezepturen 1 und 2 sind erfindungsgemäß, die Rezepturen V1 und V2 dienen zum Vergleich.

**[0068]** Die Waschmitteltabletten wurden anschließend in Waschversuchen getestet. Dazu wurden in einer Wasch-

maschine (Miele W 918) 3,5 kg Standard-Wäsche in einem Vollwaschgang bei 90 °C gewaschen. Zwei Waschmittelta-  
 bletten werden unmittelbar vor dem Versuch ausgepackt und innerhalb eines Netzes zur Wäsche gelegt. Während des  
 Waschganges wurde alle 10 Minuten die Schaumhöhe in der Trommel bestimmt. Hierbei bedeutet: (1) = sehr wenig  
 Schaum, (3) = gerade noch akzeptable Schaummenge, (5) = gesamte Trommel mit Schaum gefüllt, (6) Maschine  
 schäumt über. Die Ergebnisse der Waschversuche sind ebenfalls Tabelle 1 zu entnehmen.

**[0069]** Zur Beurteilung des Auflösungsverhaltens wurden die Tabletten auf ein Drahtgestell gelegt, welches in Wasser  
 (0 °d, 25 °C) stand. Die Tabletten waren dabei vollständig von Wasser umgeben. Gemessen wurde die Zerfallszeit vom  
 Eintauchen bis zur vollständigen Auflösung. Die Zusammensetzung der Tabletten und die Zerfallszeiten sind ebenfalls  
 in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

| <b>Testrezeptur für Waschmitteltafletten und Waschversuche (Angaben in Gew.-%, Wasser ad 100 %)</b> |          |          |           |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|----------|-----------|-----------|
| <b>Zusammensetzung</b>                                                                              | <b>1</b> | <b>2</b> | <b>V1</b> | <b>V2</b> |
| Dodecylbenzolsulfonat-Natriumsalz                                                                   | 7,2      | 7,2      | 7,2       | 7,2       |
| C <sub>12/18</sub> -Kokosfettalkohol+7EO                                                            | 6,2      | 6,2      | 6,2       | 6,2       |
| Palmkernfettsäure-Natriumsalz                                                                       | 1,3      | 1,3      | 1,3       | 1,3       |
| Natriumsulfat                                                                                       | 22,2     | 22,2     | 22,2      | 22,2      |
| Natriumsilicat                                                                                      | 2,0      | 2,0      | 2,0       | 2,0       |
| Natriumpercarbonat                                                                                  | 12,0     | 12,0     | 12,0      | 12,0      |
| Mikrokristalline Cellulose                                                                          | 6,0      | 6,0      | 6,0       | 6,0       |
| Zeolith A                                                                                           | 24,0     | 24,0     | 24,0      | 24,0      |
| TAED                                                                                                | 4,3      | 4,3      | 4,3       | 4,3       |
| Entschäumergranulat H1                                                                              | 4,0      | -        | -         | -         |
| Entschäumergranulat H2                                                                              | -        | 3,0      | -         | -         |
| Dehydran® 760                                                                                       | -        | -        | 3,0       | -         |
| Dow Corning Powdered Antifoam®                                                                      | -        | -        | -         | 3,0       |
| Natriumcarbonat                                                                                     | ad 100   |          |           |           |
| <b>Schaumnote</b>                                                                                   | <b>1</b> | <b>3</b> | <b>6</b>  | <b>5</b>  |
| <b>Auflösegeschwindigkeit [s]</b>                                                                   | <b>5</b> | <b>7</b> | <b>21</b> | <b>22</b> |

### Patentansprüche

- Formkörper mit verbesserter Wasserlöslichkeit, enthaltend Tenside und Sprengmittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Zusatzstoffe enthalten, der aus einer entschäumenden Verbindung als Kern und einer sie umhüllenden Schicht bestehen.
- Formkörper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere bzw. zwitterionische Tenside enthalten.
- Formkörper nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Tenside in Mengen von 1 bis 50 Gew.-% - bezogen auf den Formkörper - enthalten.
- Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Sprengmittel enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Polysacchariden, Polyvinylpyrrolidon, Kollidon, Alginsäure und deren Alkalisalzen, amorphen oder auch teilweise kristallinen Schichtsilicaten, Polyurethanen und Polyethylenglycolen.

5. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Sprengmittel in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-% - bezogen auf die Formkörper - enthalten.
- 5 6. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Zusatzstoffe enthalten, bei denen die entschäumende Verbindung (Kern) eine wachsartige Verbindung und/oder eine Silikonverbindung darstellt.
7. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Zusatzstoffe enthalten, bei denen die entschäumende Verbindung (Kern) mindestens eine wachsartige Verbindung auf Paraffinbasis darstellt.  
10
8. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Zusatzstoffe enthalten, bei denen die entschäumende Verbindung (Kern) mindestens eine wachsartige Verbindung auf Basis hydrierter oder partiell hydrierter Paraffine darstellt.  
15
9. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Zusatzstoffe enthalten, bei denen die entschäumende Verbindung (Kern) mindestens eine wachsartige Verbindung aus der Gruppe der Ketone, Dialkylether, Fettalkohole, Fettsäuren, Fettalkylester, Dialkylcarbonatester, Fettsäureethylenglykolester, Hydroxystearinsäureester darstellt.  
20
10. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Zusatzstoffe enthalten, bei denen die entschäumende Verbindung (Kern) mindestens eine wachsartige Verbindung auf Basis von Amidwachsen darstellt.
- 25 11. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Zusatzstoffe enthalten, bei denen die entschäumende Verbindung (Kern) mindestens eine wachsartige Verbindung auf Basis von Bisstearylethylenamid darstellt.
- 30 12. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Zusatzstoffe enthalten, bei denen die entschäumende Verbindung (Kern) mindestens eine wachsartige Verbindung und eine entschäumende Silikonverbindung darstellt.
13. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Zusatzstoffe enthalten, bei denen die umhüllende Schicht von mindestens einer wasserlöslichen Verbindung gebildet wird.  
35
14. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Zusatzstoffe enthalten, bei denen die Verbindungen, die die umhüllende Schicht bilden, bei 20 °C eine Wasserlöslichkeit von wenigstens 10 g/l aufweisen.
- 40 15. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Zusatzstoffe enthalten, bei denen Salze von Mineralsäuren die umhüllende Schicht darstellen.
16. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Zusatzstoffe enthalten, bei denen Salze organischer Carbonsäuren die umhüllende Schicht darstellen.  
45
17. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Zusatzstoffe enthalten, bei denen wasserlösliche Polymere die umhüllende Schicht darstellen.
18. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Zusatzstoffe enthalten, bei denen Saccharide und/oder Polysaccharide die umhüllende Schicht darstellen.  
50
19. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Zusatzstoffe, bestehend aus Entschäumer (Kern) und Hülle, in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Formkörper - enthalten.  
55
20. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich um Wasch-, Spül- oder Reinigungsmitteltabletten handelt.

## EP 1 081 214 A2

21. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die anionischen Tenside, Sprengmittel und weiteren Zusatzstoffe durch Preßagglomeration verdichtet.
22. Verfahren nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß die granularen Bestandteile vor dem Verpressen einen Anteil an Teilchen, die einen Durchmesser außerhalb des Bereiches von 0,02 bis 6 mm besitzen, von weniger als 20 Gew.-% aufweisen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55