

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 099 748 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

16.05.2001 Patentblatt 2001/20

(51) Int Cl.7: **C11D 1/66**

// C11D1/83

(21) Anmeldenummer: **00124048.0**

(22) Anmeldetag: **04.11.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **13.11.1999 DE 19954831**

(71) Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien**

40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

- **Rähse, Wilfried, Dr.
40589 Düsseldorf (DE)**
- **Behler, Ansgar, Dr.
46240 Bottrop (DE)**
- **Sandkühler, Peter, Dr.
48182 Erkelenz (DE)**
- **Paatz, Kathleen, Dr.
79650 Schopfheim (DE)**

(54) **Tensid-haltige Wasch- und Reinigungsmittel**

(57) Es werden feste oder flüssige bis gelförmige Wasch- und Reinigungsmittel beansprucht, die Tenside und sonstige Waschmittelbestandteile enthalten und dadurch gekennzeichnet sind, daß mindestens ein Ten-

sid aus der Gruppe von Di-, Tri- und Polycarbonsäureestern mit alkoxylierten C₈₋₂₂-Alkoholen enthalten ist. Die Mittel zeichnen sich durch eine verbesserte Löslichkeit aus.

EP 1 099 748 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft feste oder flüssige bis gelförmige Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Tenside und sonstige Waschmittelbestandteile, die Verwendung dieser Mittel zur Reinigung von harten Oberflächen und zum Waschen von Textilien.

[0002] Die Tenside sind einer der wichtigsten Bestandteile in Wasch- und Reinigungsmitteln. Neben den herkömmlichen Seifen wurden eine Vielzahl von synthetischen Tensiden mit den unterschiedlichsten physikalischen Eigenschaften entwickelt, wie ionische, nichtionische oder amphotere Tenside. Diese Tenside unterscheiden sich in ihren "Aggregatzuständen" bei Verarbeitungs- und Lagertemperatur in ihrer Löslichkeit in Wasser und in ihrer Affinität zu den zu reinigenden Substraten.

[0003] Anionische Tenside zeigen eine gute Affinität zu den zu reinigenden Substraten und eine hervorragende Wasch- und Reinigungswirkung, was auf die Wechselwirkungen zwischen dem negativ geladenen anionischen Tensid und den positiv geladenen Anschmutzungen zurückzuführen ist. Nachteilig ist jedoch, daß empfindliche Substrate, insbesondere Textilien, beim häufigen Waschen mit anionischen Tensiden Schaden nehmen können.

[0004] Die als "milde Tenside,, bekannten nichtionischen Tenside liegen in der Regel als Flüssigkeiten vor. Die flüssigen nichtionischen Tenside eignen sich hervorragend als Lösungsmittel in flüssigen Mitteln, sie bringen jedoch Probleme mit sich, wenn sie in feste Mittel eingearbeitet werden sollen, da sie zu einer Verschlechterung der Schüttfähigkeit dieser Mittel führen können. Die nichtionischen Tenside sind zwar in Wasser löslich, bilden aber bei Kontakt mit Wasser Gelphasen, die das Auflösen erschweren. Ferner ist jedoch die Affinität wegen ihres ungeladenen hydrophilen Teils zum zu reinigenden Substrat beziehungsweise zur Anschmutzung geringer als die der anionischen Tenside.

[0005] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Tenside zu finden, die schnell löslich sind und beim Lösen keine Gelphase bilden sowie eine gute Affinität zu den zu reinigenden Substraten haben.

[0006] Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die Ester von Di-, Tri- und Polycarbonsäuren mit alkoxylierten Fettalkoholen anionische Tenside darstellen, die eine gute Affinität zum Substrat aufweisen, aber in dem Waschprozeß verzögert zu einem alkoxylierten Fettalkohol und einer Di- beziehungsweise Polycarbonsäure hydrolysieren, also zu einem nichtionischen Tensid und zu Verbindungen, die Cobuildereigenschaften zeigen. Diese Ester stellen Flüssigkeiten dar, die sich sehr gut in feste Mittel einarbeiten lassen.

[0007] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demgemäß feste oder flüssige bis gelförmige Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Tenside und sonstige Waschmittelbestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Tensid aus der Gruppe von Di-, Tri- und Polycarbonsäureestern mit alkoxylierten C₈₋₂₂-Alkoholen enthalten ist.

[0008] Die erfindungsgemäß eingesetzten Ester der Di-, Tri- und Polycarbonsäuren sind Verbindungen, die sich in an sich bekannter Weise aus den Säuren mit den entsprechenden Alkoholen erhalten werden können.

[0009] Beispiele für die Di-, Tri- und Polycarbonsäuren, die als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Ester verwendet werden können, sind alle aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren mit mindestens zwei Säuregruppen und gegebenenfalls mindestens einer Hydroxygruppe im Molekül. Beispiele für aliphatische Di-, Tri- und Polycarbonsäuren sind Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Propantricarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, usw. Beispiele für geeignete aromatische Carbonsäuren sind Phthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure und Mellithsäure. Citronensäure wird besonders bevorzugt eingesetzt, da Citronensäure beziehungsweise dessen Salze Cobuildereigenschaften aufweisen und das erfindungsgemäß eingesetzte Tensid in diesem Fall zu einem nichtionischen Tensid und einem Cobuilder, also zwei waschaktiven Komponenten, hydrolysiert.

[0010] Die eingesetzten Alkohole sind alkoxylierte C₈₋₂₂-Alkohole, die auch als nichtionische Tenside bekannt sind und als Fettalkoholalkoxylate bezeichnet werden. Besonders geeignet sind alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholen vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO bis 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0011] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln enthaltenen Substanzen aufweisen, wie weitere Tenside, insbesondere anionische Tenside, und Buildersubstanzen, anorganische Salze, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhi-

bitoren, Silikonöle, Soil-release-Verbindungen, Farbübertragungsinhibitoren, Salze von Polyphosphonsäuren, optische Aufheller, Fluoreszenzmittel, Duftstoffe, Farbstoffe, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, UV-Absorber oder deren Gemische enthalten sind.

[0012] Die erfindungsgemäßen Mittel können die Ester aus den Di-, Tri- und Polycarbonsäuren mit alkoxylierten C₈₋₂₂-Alkoholen in einer Menge von 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel enthalten.

[0013] Die Mittel können neben den erfindungsgemäß eingesetzten Estertensiden weitere Tenside ausgewählt aus den nichtionischen, anionischen, kationischen und amphoteren Tensiden enthalten.

[0014] Als nichtionische Tenside kommen z.B. nichtveresterte alkoxylierte Fettalkohole, Zuckertenside, insbesondere Dialkyl- und Alkenyloligoglykoside und Polyhydroxyfettsäureamide, alkoxylierte Fettsäuremethylester, und Aminoxide in Betracht.

[0015] Als Zuckertenside, die im Verfahrensschritt A eingesetzt werden können, kommen insbesondere die Alkyl- und Alkenyloligoglykoside und Polyhydroxyfettsäureamide in Betracht.

[0016] Die Alkyl- und Alkenyloligoglykoside haben die allgemeine Formel



in der R¹ einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0017] Als Polyhydroxyfettsäureamide können solche mit der Formel (II) eingesetzt werden.



in der R²CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R³ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

[0018] Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US-A-1,985,424, US-A-2,016,962 und US-A-2,703,798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO-A-92/06984 verwiesen. Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

[0019] Die Zuckertenside können in Form von wäßrigen Lösungen, wie sie aus dem Herstellungsverfahren erhalten werden, eingesetzt werden. Weitere Einsatzformen sind Granulate oder dampfgetrocknete Produkte.

[0020] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end-oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α-sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0021] Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6

bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0022] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate sind geeignete Anion-

tenside.
[0023] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0024] Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0025] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

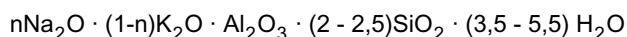
[0026] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0027] In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und -wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen- auch die Phosphate.

[0028] Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 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. 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.

[0029] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Über Trocknung 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. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

[0030] Der feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpressenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. 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.

[0031] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

[0032] Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0033] Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ gcm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat $(\text{KPO}_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser.

[0034] Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von $5 \text{ H}_2\text{O}$) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von $5 \text{ H}_2\text{O}$), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

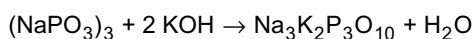
[0035] Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73-76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19-20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39-40% P_2O_5) eine Dichte von $2,536 \text{ gcm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

[0036] Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815-1,836 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf $>200^\circ$ oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

[0037] Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

[0038] Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit $6 \text{ H}_2\text{O}$ kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO} \cdot [\text{P}(\text{O})$

(ONa)-O]_n-Na mit n=3. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, K₅P₃O₁₀ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung (> 23% P₂O₅, 25% K₂O) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



[0039] Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

[0040] Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0041] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0042] 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 mildernden pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0043] Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

[0044] Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

[0045] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0046] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, 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 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

[0047] Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0048] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0049] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Mono-

mereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

[0050] Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0051] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

[0052] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0053] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

[0054] 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. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid, wobei ein am C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0055] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

[0056] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

[0057] Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

[0058] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

[0059] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Diperdodecandisäure oder Phthaliminopersäuren wie Phthaliminopercapronsäure. Vorzugsweise werden organische Persäuren, Alkaliperborate und/oder Alkalipercarbonate, in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-% eingesetzt.

[0060] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen 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 Tetraacetyletylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glycolurile, insbesondere 1,3,4,6-Tetraacetylglycoluril (TAGU), N-Acylimide,

insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Isatosäureanhydrid und/oder Bernsteinsäureanhydrid, Glycolid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglycoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin bzw. Gluconolacton, Triazol bzw. Triazolderivate und/oder teilchenförmige Caprolactame und/oder Caprolactamderivate, bevorzugt N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO-A-94/27970, WO-A-94/28102, WO-A-94/28103, WO-A-95/00626, WO-A-95/14759 und WO-A-95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-19616 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-19616 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Ebenso können Nitrilderivate wie Cyanopyridine, Nitrilquats und/oder Cyanamiderivate eingesetzt werden. Bevorzugte Bleichaktivatoren sind Natrium-4-(octanoyloxy)-benzolsulfonat, Undecenoyloxybenzolsulfonat (UDOBs), Natriumdodecanoyloxybenzolsulfonat (DOBs), Decanoyloxybenzoesäure (DOBA, OBC 10) und/oder Dodecanoyloxybenzolsulfonat (OBS 12) sowie N-Methylmorpholinum-acetonitril (MMA). Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

[0061] Der Bleichaktivator kann in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen oder, gegebenenfalls unter Einsatz von Hilfsmitteln, insbesondere Methylcellulosen und/oder Carboxymethylcellulosen, granuliert oder extrudiert/pelletiert worden sein und gewünschtenfalls weitere Zusatzstoffe, beispielsweise Farbstoff, enthalten, wobei der Farbstoff keine färbende Wirkung auf die zu waschenden Textilien hat. Vorzugsweise enthält ein derartiges Granulat über 70 Gew.-%, insbesondere von 90 bis 99 Gew.-% Bleichaktivator. Vorzugsweise wird ein Bleichaktivator eingesetzt, der unter Waschbedingungen Peressigsäure bildet.

[0062] Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP-A-0 446 982 und EP-A-0 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 20 267 bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 20 411 bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 4416 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 272 030 beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift EP-A-0 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift EP-A-0 443 651 oder den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 458 397, EP-A-0 458 398, EP-A-0 549 271, EP-A-0 549 272, EP-A-0 544 490 und EP-A-0 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 13 103 und der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/27775 bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, eingesetzt.

[0063] Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glycosylhydrolasen 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 Glycosylhydrolasen 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.

[0064] 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 lipasehaltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

[0065] 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 3 Gew.-% betragen.

[0066] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können sowohl in fester als auch in flüssiger bis gelförmiger Form vorliegen. Zu den festen Mitteln zählen z.B. Pulver, Granulate und auch verpresste Produkte, wie Formkörper, z. B. Tabletten, die jeweils keine einheitlichen Produkte darstellen müssen, sondern aus einzelnen Komponenten, sogenannten Compounds, bestehen können. Sie können in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

[0067] Liegen die erfindungsgemäßen Mittel in flüssiger bis gelförmiger Form vor, so kann es sich hierbei um wässrige oder nichtwässrige Systeme handeln. Die Herstellung von flüssigen bis gelförmigen Zubereitungen kann kontinuierlich oder batchweise durch einfaches Vermischen der Bestandteile, ggf. bei erhöhter Temperatur erfolgen.

[0068] Lösungsmittel, die in den flüssigen bis gelförmigen Zusammensetzungen eingesetzt werden können, stammen beispielsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glycoether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmonomethyl-, oder - ethylether, Di-isopropylenglykolmonomethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylenglykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Lösungsmittel können in den erfindungsgemäßen flüssigen bis gelförmigen Waschmitteln in Mengen zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, bevorzugt aber unter 15 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 10 Gew.-% eingesetzt werden.

[0069] Zur Einstellung der Viskosität können der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ein oder mehrere Verdicker bzw. Verdickungssysteme zugesetzt werden. Die Viskosität der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann mit üblichen Standardmethoden (beispielsweise Brookfield-Viskosimeter RVD-VII bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) gemessen werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 100 bis 5000 mPas. Bevorzugte Zusammensetzungen haben Viskositäten von 200 bis 4000 mPas, wobei Werte zwischen 400 und 2000 mPas besonders bevorzugt sind.

[0070] Geeignete Verdicker sind anorganische oder polymere organische Verbindungen. Diese meist organischen hochmolekularen Stoffe, die auch Quell(ungs)mittel genannt werden, saugen meist die Flüssigkeiten auf und quellen dabei auf, um schließlich in zähflüssige echte oder kolloide Lösungen überzugehen.

[0071] Zu den anorganischen Verdickern zählen beispielsweise Polykieselsäuren, Tonmineralien wie Montmorillonie, Zeolithe, Kieselsäuren und Bentonite.

[0072] Die organischen Verdicker stammen aus den Gruppen der natürlichen Polymere, der abgewandelten natürlichen Polymere und der vollsynthetischen Polymere.

[0073] Aus der Natur stammende Polymere, die als Verdickungsmittel Verwendung finden, sind beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein.

[0074] Abgewandelte Naturstoffe stammen vor allem aus der Gruppe der modifizierten Stärken und Cellulosen, beispielsweise seien hier Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kernmehlether genannt.

[0075] Eine große Gruppe von Verdickungsmitteln, die breite Verwendung in den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten finden, sind die vollsynthetischen Polymere wie Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane.

[0076] Die Verdicker können in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 2 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die fertige Zusammensetzung, enthalten sein.

[0077] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel eignen sich sowohl zum Reinigen von harten Oberflächen einschließlich Geschirr sowie zum Waschen von Textilien.

[0078] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Mittel zum Reinigen von harten Oberflächen, enthaltend Tenside und sonstige Waschmittelbestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Tensid aus der Gruppe von Di-, Tri- und Polycarbonsäureestern mit alkoxylierten C₈₋₂₂-Alkoholen enthalten ist.

[0079] Reinigen von harten Oberflächen im Sinne der vorliegenden Erfindung schließt das Reinigen aller im Haushalt und im gewerblichen Bereich vorkommenden Flächen einschließlich Fußböden, Wand- und Schrankflächen sowie Fenster ein. Ebenso ist auch das Reinigen von Geschirr mit umfaßt. Zum Reinigungsvorgang zählen auch Schritte zur Vor- und Nachbehandlung, wie ein Spülvorgang.

[0080] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäßes Mittel zum Reinigen von harten Oberflächen 0,5 bis 15 Gew.-% des Tensids aus der Gruppe von Di-, Tri- und Polycarbonsäureester mit alkoxylierten C₈₋₂₂-Alkoholen, von 0,5 bis 10 Gew.-% weiterer Tenside, bis zu 10 Gew.-% organisches Lösungsmittel (Hydrophilierungsmittel), ggf. Komplexbildner und Wasser.

[0081] Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Textilwaschmittel, enthaltend Tenside und sonstige Waschmittelbestandteile, der dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens ein Tensid aus der Gruppe von Di-, Tri- und Polycarbonsäureestern mit alkoxylierten C₈₋₂₂-Alkoholen enthalten ist.

[0082] Die Textilwaschmittel können in Abhängigkeit von ihrer speziellen Rezeptur zur Wäschenvorbehandlung, zum Waschen und zur Nachbehandlung, d.h. als Weichspüler, etc. eingesetzt werden.

[0083] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäßes Textilwaschmittel, das in fester Form vorliegt, 3 bis 15 Gew.-% eines Tensids aus der Gruppe von Di-, Tri- und Polycarbonsäureester mit alkoxylierten C₈₋₂₂-Alkoholen, 2,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% anionisches Tensid, 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% weiteres nichtionisches Tensid, 30 Gew.-% bis 55 Gew.-% wasserunlöslichen anorganischen Builder, bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% Bleichmittel, bis zu 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-% Bleichaktivator und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonat, -sulfat und/oder -silikat, sowie bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 1,2 Gew.-% Enzym.

[0084] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäßes Textilwaschmittel, das in flüssiger Form vorliegt, 3 bis 60 Gew.-% eines Tensids aus der Gruppe von Di-, Tri- und Polycarbonsäureester mit alkoxylierten C₈₋₂₂-Alkoholen, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% anionische Tenside, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% weitere nichtionische Tenside, bis zu 18 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 16 Gew.-% Seife, 0,5 Gew.-%, bis 20 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% wasserunlöslichen anorganischen Builder, und bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% Wasser und/oder wassermischbares Lösungsmittel, Enzym sowie bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% Enzymstabilisatorsystem.

Beispiele

[0085] Die Löslichkeit von Waschmittelrezepturen, die die erfindungsgemäß eingesetzten Tenside aus der Gruppe von Di-, Tri- und Polycarbonsäureestern mit alkoxylierten C₈₋₂₂-Alkoholen enthielten wurde getestet. Die Zusammensetzung der Mittel sowie die Ergebnisse des Löslichkeitstests sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Komponente	Beispiel 1 (Erf.) [Gew.-%]	Beispiel 2 (Vergl.) [Gew.-%]
Turmpulver (s. Tabelle 2)	66	66
Natriumperborat-monohydrat	20	20
PEG 4000	7	7
C _{12/18} -FA x 7 EO	-	7
Citronensäure-C _{12/18} -FA x 7-EO-Ester	7	-
L-Test (Rückstand %)	7,8	18

Tabelle 2 -

Turmpulver	
Komponente	Menge [Gew.-%]
Zeolith A	46,25
Sokalan CP 5 ³	8,75
Phosponat	0,5

Tabelle 2 - (fortgesetzt)

Turmpulver	
Komponente	Menge [Gew.-%]
C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonat	31,25
Seife	2,5
Wasser	10,75

L-Test

[0086] Zur Bestimmung des Rückstandsverhaltens bzw. des Löslichkeitsverhaltens wurden in einem 2 l-Becherglas 8 g des zu testenden Mittels unter Rühren (800 U/min mit Laborrührer/Propeller-Rührkopf 1,5 cm vom Becherglasboden entfernt zentriert) eingestreut und 1,5 Minuten bei 30 °C gerührt. Der Versuch wurde mit Wasser einer Härte von 16 °d durchgeführt. Anschließend wurde die Waschlage durch ein Sieb (80 µm) abgossen. Das Becherglas wurde mit sehr wenig kaltem Wasser über dem Sieb ausgespült. Es erfolgte eine 2fach-Bestimmung. Die Siebe wurden im Trockenschrank bei 40 °C ± 2 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Waschmittlrückstand ausgewogen. Der Rückstand wird als Mittelwert aus den beiden Einzelbestimmungen in Prozent angegeben. Bei Abweichungen der Einzelergebnisse um mehr als 20 % voneinander werden üblicherweise weitere Versuche durchgeführt; dies war bei den vorliegenden Untersuchungen aber nicht erforderlich. Alle untersuchten Beispiele zeigten im Rahmen der Fehler mit dem Vergleichsbeispiel übereinstimmende Ergebnisse.

[0087] Die Versuchsergebnisse zeigen, daß das erfindungsgemäße Mittel eine deutlich bessere Löslichkeit aufweist als das Mittel aus dem Vergleichsbeispiel.

Patentansprüche

1. Feste oder flüssige bis gelförmige Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Tenside und sonstige Waschmittelbestandteile, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens ein Tensid aus der Gruppe von Di-, Tri- und Polycarbonsäureestern mit alkoxylierten C₈₋₂₂-Alkoholen enthalten ist.
2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** Di-, Tri- und Polycarbonsäureester ausgewählt sind aus Äpfelsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Propantricarbonsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, Mellithsäure oder deren Gemische.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die alkoxylierten C₈₋₂₂-Alkohole ethoxylierte und/oder propoxylierte C₈₋₂₂-Alkohole sind.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** weitere Tenside, insbesondere anionische Tenside, und Buildersubstanzen, anorganische Salze, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, Silikonöle, Soilrelease-Verbindungen, Farbübertragungsinhibitoren, Salze von Polyphosphonsäuren, optische Aufheller, Fluoreszenzmittel, Duftstoffe, Farbstoffe, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, UV-Absorber oder deren Gemische enthalten sind.
5. Mittel zum Reinigen von harten Oberflächen, enthaltend Tenside und sonstige Waschmittelbestandteile, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens ein Tensid aus der Gruppe von Di-, Tri- und Polycarbonsäureestern mit alkoxylierten C₈₋₂₂-Alkoholen enthalten ist.
6. Mittel nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 0,5 bis 15 Gew.-% des Tensids aus der Gruppe von Di-, Tri- und Polycarbonsäureester mit alkoxylierten C₈₋₂₂-Alkoholen, von 0,5 bis 10 Gew.-% weiterer Tenside, bis zu 10 Gew.-% organisches Lösungsmittel (Hydrophilierungsmittel), ggf. Komplexbildner und Wasser, enthält.
7. Textilwaschmittel, enthaltend Tenside und sonstige Waschmittelbestandteile, **dadurch gekennzeichnet, daß** mindestens ein Tensid aus der Gruppe von Di-, Tri- und Polycarbonsäureestern mit alkoxylierten C₈₋₂₂-Alkoholen enthalten ist.

8. Mittel nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** es in fester Form vorliegt und 3 bis 15 Gew.-% eines Tensids aus der Gruppe von Di-, Tri- und Polycarbonsäureester mit alkoxylierten C₈₋₂₂-Alkoholen, 2,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% anionisches Tensid, 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% weiteres nichtionisches Tensid, 30 Gew.-% bis 55 Gew.-% wasserunlöslichen anorganischen Builder, bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% Bleichmittel, bis zu 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-% Bleichaktivator und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonat, -sulfat und/oder -silikat, sowie bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 1,2 Gew.-% Enzym, enthalten sind.

9. Mittel nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** es in flüssiger bis gelförmiger Form vorliegt und 3 bis 60 Gew.-% eines Tensids aus der Gruppe von Di-, Tri- und Polycarbonsäureester mit alkoxylierten C₈₋₂₂-Alkoholen, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% anionische Tenside, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% weitere nichtionische Tenside, bis zu 18 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 16 Gew.-% Seife, 0,5 Gew.-%, bis 20 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% wasserunlöslichen anorganischen Builder, und bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% Wasser und/oder wassermischbares Lösungsmittel, Enzym sowie bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% Enzymstabilisatorsystem, enthalten sind.