



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 113 067 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
04.07.2001 Patentblatt 2001/27

(51) Int Cl.7: **C11D 1/74**, C11D 17/00,
C11D 3/06, C11D 3/08,
C11D 3/10, C11D 3/12

(21) Anmeldenummer: **00125075.2**

(22) Anmeldetag: **17.11.2000**

(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: **26.11.1999 DE 19956960**

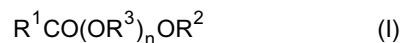
(71) Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **Behler, Ansgar, Dr.
46240 Bottrop (DE)**
• **Artiga Gonzalez, Rene-Andres, Dr.
40589 Düsseldorf (DE)**
• **Kihn-Botulinski, Martina, Dr.
42653 Solingen (DE)**
• **Liphard, Maria, Dr.
45279 Essen (DE)**

(54) **Tensidhaltige Zubereitung**

(57) Es wird eine für die Einarbeitung in Wasch- und
Reinigungsmittel geeignete Zubereitung beansprucht,
die

a) mindestens ein Tensid mit der Formel (I)



worin R^1CO für einen aliphatischen Acylrest

R^2 für einen aliphatischen Alkylrest

R^3 für einen aliphatischen Alkylrest

und

n für ein Zahl zwischen 3 und 15 steht, sowie
b) mindestens ein Trägermaterial

enthält. Durch die beanspruchte Kombination kann der
alkoxylierte Carbonsäureester mit der Formel (I) stabi-
lisiert werden und lässt sich in feste Wasch- und Reini-
gungsmittel einarbeiten und über mehrere Wochen la-
gern, ohne dass sich deren Gehalt nennenswert verrin-
gert

EP 1 113 067 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft tensidhaltige für die Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel geeignete teilchenförmige Zubereitungen, ein Verfahren zur Herstellung dieser Zubereitungen sowie ein diese Zubereitungen

[0002] Alkoxylierte Carbonsäureester sind bekannte nichtionische Tenside, die sich insbesondere durch eine günstige ökologische Eigenschaften und Schaumarmut auszeichnen. In pulverförmigen Formulierungen weisen sie nur eine geringe Stabilität auf. Insbesondere in Gegenwart von alkalischen Verbindungen und in Gegenwart von Wasser beziehungsweise Feuchtigkeit können sich die alkoxylierten Carbonsäureester rasch in die Säure und den entsprechenden Alkohol zersetzen.

[0003] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine Zubereitung zur Verfügung zu stellen, worin alkoxylierte Carbonsäureester stabilisiert werden, so dass die alkoxylierten Carbonsäureester auch in Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden und über einen längeren Zeitraum gelagert werden können.

[0004] Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die alkoxylierten Carbonsäureester dadurch stabilisiert werden können, indem sie auf ein Trägermaterial, vorzugsweise ein neutrales Trägermaterial aufgebracht werden. Als Bestandteil von festen Wasch- und Reinigungsmitteln lassen sich diese über mehrere Wochen lagern, ohne dass der Gehalt an alkoxylierten Carbonsäureestern sich nennenswert verringert.

[0005] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß eine für die Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel geeignete Zubereitung, enthaltend

a) mindestens ein Tensid mit der Formel (I)



worin

R^1CO für einen aliphatischen Acylrest

R^2 für einen aliphatischen Alkylrest

R^3 für einen aliphatischen Alkylenrest und

n für ein Zahl zwischen 3 und 15 steht, sowie

b) mindestens ein Trägermaterial.

[0006] Die erfindungsgemäß eingesetzten alkoxylierten Carbonsäureester sind aus dem Stand der Technik bekannte Verbindungen, die beispielsweise durch Veresterung der alkoxylierten Carbonsäuren mit Alkoholen erhalten werden können. Vorzugsweise werden die Verbindungen hergestellt durch Umsetzung von Carbonsäureestern mit Alkylenoxiden unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren, z.B. calciniertem Hydrotalcit, womit Carbonsäureester sowohl mit einwertigen als auch mit mehrwertigen Alkoholen alkoxyliert werden können. Als Verbindungen mit der Formel I sind insbesondere solche geeignet, in denen der Rest R^1CO für einen Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für einen C_{1-4} -Alkylrest und R^3 für einen Ethylen- oder Propylenrest stehen. n bedeutet vorzugsweise eine Zahl zwischen 5 und 11, wobei diese Zahl einen Durchschnittswert darstellt. Besondersbevorzugte nichtionische Tenside mit der Formel I sind alkoxylierte Laurinsäuremethylester, Kokosfettsäuremethylester und Talgfettsäuremethylester mit durchschnittlich 5, 6, 9 oder 11 Alkoxyeinheiten pro Molekül.

[0007] Das nichtionische Tensid mit der Formel I wird erfindungsgemäß auf ein Trägermaterial aufgebracht. Als Trägermaterialien kommen sämtliche bei Raumtemperatur feste Substanzen in Frage. Eine besonders gute Stabilität wird erhalten, wenn das Trägermaterial an seiner Oberfläche neutral ist und besonders bevorzugt einen möglichst geringen Anteil Wasser, chemisch gebunden oder als Kristallwasser, aufweist. Geeignete Trägermaterialien sind z.B. anorganische Salze oder auch Buildermaterialien, welche gegebenenfalls beschichtet sein können. Die auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel als Buildermaterialien bekannten Substanzen werden besonders bevorzugt eingesetzt, da sie bei einem möglichen Einsatz dertensidhaltigen Zubereitung im Reinigungsgang eine zusätzliche Wirkung entfalten.

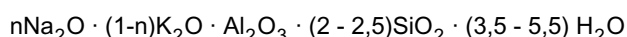
[0008] Beispiele für Buildermaterialien, die gleichzeitig als Träger für die nichtionischen Tenside mit der Formel I eingesetzt werden können, sind insbesondere die amorphe und kristalline Zeolithe, Bentonite, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und - wenn keine ökologischen Bedenken gegen ihren Einsatz bestehen - auch die Phosphate. Die nachstehend genannten Gerüststoffe sind allesamt als Trägermaterialien für die erfindungsgemäßen Zubereitungen geeignet. Diese Materialien können nicht nur als Trägerstoffe für die nichtionischen Tenside mit der Formel I ein-

gesetzt werden, sondern auch als separate Zubereitungen bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln, die die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten, als Inhaltsstoffe eingesetzt werden.

[0009] Geeignet sind zum Beispiel kristalline, schichtförmige Natriumsilikate mit der allgemeinen 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.

[0010] 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 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. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

[0011] Feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender 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. 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.

[0012] 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.

[0013] 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.

[0014] Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte 1,91 gcm^{-3} , Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte 2,04 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 gcm^{-3} , hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat $(\text{KPO}_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser.

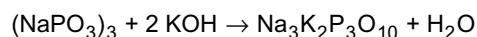
[0015] Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte 2,066 gcm^{-3} , Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte 1,68 gcm^{-3} , Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H_2O) und 12 Mol. Wasser (Dichte 1,52 gcm^{-3} , Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H_2O), 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.

[0016] Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73\text{-}76^\circ\text{C}$ (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.

[0017] 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 $1,815\text{-}1,836 \text{ gcm}^{-3}$, 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.

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.

[0018] 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 $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$ 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, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer $50 \text{ Gew.}\%$ igen Lösung ($> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$, $25\% \text{ K}_2\text{O}$) 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:



[0019] 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.

[0020] Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln insbesondere Polycarboxylate/Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0021] 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.

[0022] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säurekomponente 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.

[0023] Als Trägermaterialien, die gleichzeitig auch Builder sein können, 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.

[0024] 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.

[0025] 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.

[0026] 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.

[0027] 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.-%.

[0028] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0029] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, 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.

[0030] Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0031] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

[0032] Weitere als Trägermaterialien 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.

[0033] 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.

[0034] 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.

[0035] 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.-%.

[0036] 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.

[0037] 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.

[0038] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkaliionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

[0039] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die Trägerstoffe eine neutrale Oberfläche auf, wobei besonders bevorzugt ist, wenn sie an ihrer Oberfläche kein Wasser, z. B. als Kristallwasser oder gebundenes Wasser, enthalten. Vorzugsweise werden wasserfreie Verbindungen eingesetzt, z.B. sogenannte über-trocknete Substanzen, wie über-trocknete Zeolithe und Silikate.

[0040] Es ist auch möglich, die Trägermaterialien mit einer neutralen Substanz, die die Stabilität der nichtionischen Tenside mit der Formel I nicht beeinträchtigt, zu beschichten. Die Beschichtung wird bevorzugt dann aufgebracht, wenn als Trägerstoffe Zeolithe eingesetzt werden. Geeignete Beschichtungsmaterialien sind vorzugsweise solche Substanzen, die gleichzeitig als Aktivsubstanzen in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet sind. Beispiele für derartige Substanzen sind beispielsweise die als sogenannte Zuckertenside bekannten nichtionischen Tenside, Cellulose und Cellulosederivate, die bereits oben beschriebenen Salze von Polycarbonsäuren.

[0041] Als Zuckertenside, sind insbesondere die Alkyl- und Alkenyloligoglycoside und Polyhydroxyfettsäureamide zu nennen.

[0042] Die Alkyl- und Alkenyloligoglycoside haben die allgemeine Formel



in der R^1 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.

[0043] Als Polyhydroxyfettsäureamide können solche mit der Formel (II) eingesetzt werden.



in der R^2CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^3 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.

[0044] 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.

[0045] Die Zuckertenside können in Form von wässrigen Lösungen, wie sie aus dem Herstellungsverfahren erhalten werden, zum Aufringen auf das Trägermaterial eingesetzt, wobei das erhaltene Produkt gleichzeitig oder später ge-

trocknet wird.

[0046] Als Cellulose und Cellulosederivate sind Cellulose, Carboxycellulosen, Celluloseester, Celluloseether usw. einsetzbar. Beispiele für geeignete Derivate sind Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), Ethyl(hydroxyethyl)cellulose (EHEC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Methylcellulose (MC), Ethylcellulose (EC), Carboxymethylcellulose (CMC), Carboxymethylmethylcellulose (CMMC), Hydroxybutylcellulose (HBC), Hydroxybutylmethylcellulose (HBMC), Hydroxyethylcellulose (HEC), Hydroxyethylcarboxymethylcellulose (HECMC), Hydroxyethylethylcellulose (HEEC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Hydroxypropylcarboxymethylcellulose (HPCMC), Hydroxyethylmethylcellulose (HEMC), Methylhydroxyethylcellulose (MHEC), Methylhydroxyethylpropylcellulose (MHEPC), Methylcellulose (MC) und Propylcellulose (PC) und deren Gemische, wobei Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose sowie die Alkalisalze der CMC und die leicht ethoxylierte MC oder Gemische der voranstehenden.

[0047] Vorzugsweise enthält eine erfindungsgemäße Zubereitung von 10 bis 50 Gew.-% Tenside mit der Formel I und von 50 bis 90 Gew.-% Trägermaterial. In Ausführungsformen, in denen das Trägermaterial zunächst beschichtet wird, wird diese Beschichtung vorzugsweise in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge Trägermaterial, aufgebracht.

[0048] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitung, worin das Trägermaterial in an sich bekannter Weise mit dem Tensid mit der Formel I beaufschlagt wird. Das Beaufschlagen des Trägermaterials mit dem Tensid erfolgt in an sich bekannter Weise, beispielsweise indem das Trägermaterial mit dem nichtionischen Tensid mit der Formel I imprägniert wird, wie durch Aufsprühen der flüssigen Komponenten auf den festen Träger oder durch Vermischen der festen und flüssigen Bestandteile.

[0049] Wird das Trägermaterial zunächst mit einer neutralen Substanz beschichtet, so kann diese Beschichtung beispielsweise erfolgen, indem zunächst eine Aufschlammung des Trägermaterials mit einer wässrigen Lösung des Beschichtungsmaterials hergestellt und diese anschließend sprühgetrocknet wird.

[0050] Die erfindungsgemäß hergestellte Zubereitung eignet sich besonders vorteilhaft zur Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel.

[0051] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Wasch- und Reinigungsmittel, das die oben beschriebene Zubereitung so wie gegebenenfalls weitere Tenside und übliche Inhaltsstoffe enthält.

[0052] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln enthaltenen Substanzen aufweisen, wie weitere Tenside, insbesondere anionische Tenside, und weitere Buildersubstanzen, anorganische Salze, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, 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.

[0053] Die Mittel können neben den erfindungsgemäß in Form der oben beschriebenen Zubereitungen noch weitere Tenside ausgewählt aus den nichtionischen, anionischen, kationischen und amphoteren Tensiden enthalten.

[0054] Als nichtionische Tenside kommen z.B. nichtveresterte alkoxylierte Fettalkohole, die bereits als Beschichtungsmaterialien beschriebenen Zuckertenside, insbesondere Dialkyl- und Alkenyloligoglykoside und Polyhydroxyfettsäureamide, und Aminoxide in Betracht.

[0055] Bevorzugt eingesetzte nichtionische Tenside sind die üblicherweise in flüssiger vorliegenden alkoxylierten Fettalkohole. 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 Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 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 eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0056] Auch die bereits beschriebenen Zuckertenside kommen als weitere Tenside in Betracht. Sie können in Form von wässrigen Lösungen, wie sie aus dem Herstellungsverfahren erhalten werden, eingesetzt werden. Weitere Einsatzformen sind Granulate, deren Herstellungsverfahren in der W097/03165 beschrieben ist, oder dampfgetrocknete Produkte, die gemäß dem in der W095/14519 beschriebenen Verfahren, erhalten werden können.

[0057] Als anionische Tenside können beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt werden. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemi-

sche aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mitend- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0058] Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0059] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12} - C_{18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} - C_{20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbestern 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 C_{12} - C_{16} -Alkylsulfate und C_{12} - C_{15} -Alkylsulfate sowie C_{14} - C_{15} -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

[0060] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -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.

[0061] Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_{8-18} -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 eingegrenzter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0062] 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.

[0063] 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.

[0064] Als weitere Inhaltsstoffe können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel Buildersubstanzen enthalten. Beispiele für diese Substanzen wurden bereits oben als geeignete Trägermaterialien für die Tenside mit der Formel I bereits beschrieben. Sie können als Trägersubstanzen für andere Inhaltsstoffe oder auch als Einzelsubstanzen den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt werden.

[0065] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure 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.

[0066] 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 Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glycolurile, insbesondere 1,3,4,6-Tetraacetyl-glycoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyl-

loxybenzolsulfonat (*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-196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 770 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 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.

[0067] 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.

[0068] 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 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 05688 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-Amminokomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 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.

[0069] 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.

[0070] 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.

[0071] 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.

Beispiele

[0072] Zur Herstellung des Trägermaterials wurde zunächst eine Aufschlämmung aus 70,6 Gew.-% Zeolith P (Crosfield), 3,0 Gew.-% Carboxymethylcellulose, 2,6 Gew.-% APG600 (Alkylpolyglycosid, Hersteller Cognis GmbH, Düsseldorf) und 23,7 Gew.-% Wasser hergestellt. Diese Aufschlämmung wurde sprühgetrocknet. Anschließend wurde das erhaltene Material mit Stantex S6030 (Cognis GmbH) imprägniert, so dass das Trägermaterial 27 Gew.-% des ethoxylierten Fettsäuremethylesters (FMEO) enthielt. Die Kennzahlen des erhaltenen Produktes sind in der nachfolgenden Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Kennzahlen	Beispiel
Schüttgewicht (g/l)	435
Siebzahlen (%)	
1,6 mm	1
0,8 mm	6
0,4 mm	27
0,2 mm	49
0,1 mm	17
D0,1 mm	1
Löslichkeit in %	2,5
Pakettest (Note)	4
Wasser (%)	13,3

[0073] Der Gehalt an FMEO wurde analytisch untersucht und die Proben wurden bei 50°C und einer Luftfeuchtigkeit von 80% gelagert. Der Gehalt an Tensiden mit der Formel I wurde jeweils zu Beginn, nach 7, 14, 34 und 42 Tagen bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 dargestellt:

Tabelle 2

Gehalt an FMEO (%)	0	7	14	34	42
nach	Tagen	Tagen	Tagen	Tagen	Tagen
Beispiel	27	25	25	25	24

Patentansprüche

1. Für die Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel geeignete Zubereitung, enthaltend

a) mindestens ein Tensid mit der Formel (I)



worin

R^1CO für einen aliphatischen Acylrest
 R^2 für einen aliphatischen Alkylrest
 R^3 für einen aliphatischen Alkylrest und
 n für ein Zahl zwischen 3 und 15 steht, sowie

b) mindestens ein Trägermaterial.

2. Zubereitung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Formel(I) R^1CO für einen Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für einen C_{1-4} -Alkylrest und R^3 für einen Ethylen- oder Propylenrest stehen.
3. Zubereitung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Trägermaterial an der Oberfläche neutral ist.
4. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Trägermaterial ausgewählt ist aus amorphen und kristallinen Zeolithen, Silikaten, Carbonaten, organischen Cobuildern und Phosphaten, die ggf. beschichtet sein können.
5. Zubereitung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Trägermaterial mit nichtionischem Tensid ausgewählt aus den Zuckertensiden, Cellulose oder einem Cellulosederivat, oder Polycarboxylat beschichtet ist.
6. Zubereitung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zuckertenside ausgewählt sind aus den Alkyl- und Alkenyloligoglycosiden mit der Formel(II)



in der R^4 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.
 und Polyhydroxyfettsäureamide mit der Formel(III)



in der R^5CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^6 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.

7. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie von 10 bis 50 Gew.-% Tenside mit der Formel(I) und von 50 bis 90 Gew.-% Träger enthält.
8. Verfahren zur Herstellung einer Zubereitung, enthaltend

a) mindestens ein Tensid mit der Formel (I)



worin

R¹CO für einen aliphatischen Acylrest
 R² für einen aliphatischen Alkylrest
 R³ für einen aliphatischen Alkylrest und
 n für ein Zahl zwischen 3 und 15 steht, sowie

b) mindestens ein Trägermaterial,

worin das Trägermaterial in an sich bekannter Weise mit dem Tensid mit der Formel(I) beaufschlagt wird.

9. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend eine Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 sowie Tenside und weitere übliche Inhaltsstoffe.

10. Mittel nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es weitere 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 enthält.