

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 188 819 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

20.03.2002 Patentblatt 2002/12

(51) Int Cl.7: **C11D 17/00**, C11D 3/22,

C11D 3/37, C11D 3/12

(21) Anmeldenummer: **01120864.2**

(22) Anmeldetag: **30.08.2001**

(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: **08.09.2000 DE 10044496**

(71) Anmelder: **Cognis Deutschland GmbH**

40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

- **Kischkel, Ditmar**
40789 Monheim (DE)
- **Weuthen, Manfred, Dr.**
40764 Langenfeld (DE)
- **Stute, Jutta**
50823 Köln (DE)

(54) **Waschmitteltabletten**

(57) Vorgeschlagen werden Waschmitteltabletten,
enthaltend

- (a) anionische, nichtionische und/oder amphotere
Tenside,
- (b) kationische Polymere,
- (c) Zeolithe,
- (d) Sprengmittel sowie gegebenenfalls
- (e) Schichtsilikate.

EP 1 188 819 A1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

5 **[0001]** Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der geformten Waschmittel und betrifft Tabletten mit Tensiden, Buildern und Sprengmitteln, die als Avivagemittel zusätzlich kationische Polymere enthalten.

Stand der Technik

10 **[0002]** Im Markt sind Waschmittel erhältlich, die die Wäsche nicht nur reinigen, sondern ihr auch einen besonderen Weichgriff verleihen. Solche Zubereitungen, die häufig als Softdetergents bezeichnet werden, enthalten als Avivage-
mittel in der Regel kationische Tenside vom Typ der Tetraalkylammoniumverbindungen, meist in Kombination mit
Schichtsilikaten. Die genannten quartären Ammoniumverbindungen sind hinsichtlich ihrer biologischen Abbaubarkeit
nicht zufriedenstellend, zudem ist bekannt, dass mit ihnen behandelte Wäsche bei sehr empfindlichen Verbrauchern
15 Irritationen auslösen können. In Kombination mit anionischen Tensiden kommt es zudem leicht zu einer unerwünschten
Salzbildung. Aus diesem Grunde besteht ein lebhaftes Interesse an Ersatzstoffen, die frei von diesen Nachteilen sind.

[0003] Eine Lösung bestünde im Austausch der quartären Ammoniumverbindungen gegen andere kationische Ten-
side vom Typ der Esterquats. Diese sind zwar hinsichtlich ihrer ökotoxikologischen Verträglichkeit wesentlich besser zu
beurteilen und besitzen sogar vielfach überlegene Avivageeigenschaften, sind unter den alkalischen Bedingungen des
Waschprozesses nur eingeschränkt hydrolysebeständig und kommen damit nicht als echter Ersatzstoff in Frage.

20 **[0004]** Demzufolge hat die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin bestanden, neue geformte Waschmittel, vor-
zugsweise in Form von Tabletten zur Verfügung zu stellen, die hinsichtlich ihrer ökotoxikologischen Verträglichkeit
nicht länger zu beanstanden und unter Waschbedingungen leicht löslich sind, eine hinreichende chemische Bestän-
digkeit zeigen sowie insbesondere der Wäsche einen ausgezeichneten Weichgriff verleihen.

Beschreibung der Erfindung

[0005] Gegenstand der Erfindung sind Waschmitteltabletten, enthaltend

- 30 (a) anionische, nichtionische und/oder amphotere Tenside,
(b) kationische Polymere,
(c) Zeolithe,
(d) Sprengmittel sowie gegebenenfalls
(e) Schichtsilikate.

35 **[0006]** Überraschenderweise wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Waschmitteltabletten die eingangs ge-
nannten Anforderungen in vorzüglicher Weise erfüllen. Die kationischen Polymeren stellen ideale Ersatzstoffe für mo-
nomere kationische Tenside dar, da sie eine vergleichbare Avivage bewirken, dabei jedoch auch unter alkalischen
Bedingungen chemisch stabil sind und weder aus ökologischer noch toxikologischer Sicht Anlaß zur Beanstandung
40 bieten. Insbesondere in Kombination mit Phosphaten als Buildern wird ein besonders vorteilhafter Avivageeffekt be-
obachtet, der durch Zugabe von Schichtsilikaten bzw. den Einsatz eines Tensidsystems auf Basis von Alkylbenzolsul-
fonaten und Alkylsulfaten noch weiter verbessert werden kann. Vorzugsweise sind die Waschmittel frei von kationi-
schen Tensiden.

Anionische Tenside

45 **[0007]** Die Waschmittel können als Komponente (a) anionische, nichtionische und/oder amphotere bzw. zwitterioni-
sche Tenside enthalten; vorzugsweise sind jedoch anionische Tenside bzw. Kombinationen von anionischen und
nichtionischen Tensiden zugegen. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkan-
sulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfosäuren, Al-
kylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fett-
säureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride,
Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride,
N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligogluco-
sidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phos-
phate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugs-
weise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise werden Alkylbenzolsulfonate, Alkylsul-
fate, Seifen, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Methylestersulfonate sowie deren Gemische eingesetzt.

➤ Alkylbenzolsulfonate

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



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

➤ Alkyl- und/oder Alkenylsulfate

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



in der R² für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und Y für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele für Alkylsulfate, die im Sinne der Erfindung Anwendung finden können, sind die Sulfatierungsprodukte von Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technischen Gemischen, die durch Hochdruckhydrierung technischer Methylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelen-schen Oxosynthese erhalten werden. Die Sulfatierungsprodukte können vorzugsweise in Form ihrer Alkalisalze und insbesondere ihrer Natriumsalze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Alkylsulfate auf Basis von C_{16/18}-Talg-Fettalkoholen bzw. pflanzliche Fettalkohole vergleichbarer C-Kettenverteilung in Form ihrer Natriumsalze. Im Falle von verzweigten primären Alkoholen handelt es sich um Oxoalkohole, wie sie z.B. durch Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an alpha-ständige Olefine nach dem SHOP-Verfahren zugänglich sind. Solche Alkoholmischungen sind im Handel unter dem Handelsnamen Dobanol® oder Neodol® erhältlich. Geeignete Alkoholmischungen sind Dobanol 91®, 23®, 25®, 45®. Eine weitere Möglichkeit sind Oxoalkohole, wie sie nach dem klassischen Oxoprozeß der Enichema bzw. der Condea durch Anlagerung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an Olefine erhalten werden. Bei diesen Alkoholmischungen handelt es sich um eine Mischung aus stark verzweigten Alkoholen. Solche Alkoholmischungen sind im Handel unter dem Handelsnamen Lial® erhältlich. Geeignete Alkoholmischungen sind Lial 91®, 111®, 123®, 125®, 145®.

➤ Seifen

[0010] Unter Seifen sind schließlich Fettsäuresalze der Formel (III) zu verstehen,



in der R³CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für Alkali- und/oder Erdalkali, Ammonium, Alkylammonium oder Alkanolammonium steht. Typische Beispiele sind die Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Ammonium- und Triethanolammoniumsalze der Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselin-säure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technischen Mischungen. Vorzugsweise werden Kokos- oder Palmkernfettsäure in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze eingesetzt.

Nichtionische Tenside

[0011] Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether,

Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Alk(en)yloligoglykoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise werden Fettalkoholpolyglycolether, alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester oder Alkyloligoglycoside eingesetzt.

➤ Fettalkoholpolyglycolether

[0012] Die bevorzugten Fettalkoholpolyglycolether folgen der Formel (IV),



in der R^4 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^5 für Wasserstoff oder Methyl und n für Zahlen von 1 bis 20 steht. Typische Beispiele sind die Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 1 bis 20 und vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Besonders bevorzugt sind Anlagerungsprodukte von 3, 5 oder 7 Mol Ethylenoxid an technische Kokosfettalkohole.

➤ Alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester

[0013] Als alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester kommen Tenside der Formel (V) in Betracht,



in der R^6CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^7 für Wasserstoff oder Methyl, R^8 für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und m für Zahlen von 1 bis 20 steht. Typische Beispiele sind die formalen Einschubprodukte von durchschnittlich 1 bis 20 und vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid in die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl- und tert.-Butylester von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isosteearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeosteearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Üblicherweise erfolgt die Herstellung der Produkte durch Insertion der Alkylenoxide in die Carbonylesterbindung in Gegenwart spezieller Katalysatoren, wie z.B. calcinierter Hydrotalcit. Besonders bevorzugt sind Umsetzungsprodukte von durchschnittlich 5 bis 10 Mol Ethylenoxid in die Esterbindung von technischen Kokosfettsäuremethylestern.

➤ Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

[0014] Alkyl- und Alkenyloligoglykoside, die ebenfalls bevorzugte nichtionische Tenside darstellen, folgen üblicherweise der Formel (VI),



in der R^9 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften **EP 0301298 A1** und **WO 90/03977** verwiesen. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (VI) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwi-

schen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R⁹ kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C₈-C₁₀ (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C₈-C₁₈-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C₁₂-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C_{9/11}-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R⁹ kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Amphotere bzw. zwitterionische Tenside

[0015] Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Amino-
propionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich aus-
schließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Über-
sichtsarbeiten beispielsweise J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987,
S. 54-124 oder J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S.
123-217 verwiesen.

[0016] Die Waschmittel können die anionischen, nichtionischen und/oder amphoteren bzw. zwitterionischen Tenside
in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 25 und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% - bezogen auf die Waschmittel -
enthalten.

Kationische Polymere

[0017] Als Komponente (b) geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie
z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist,
kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylim-
dazol-Polymere, wie z.B.

[0018] Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide,
wie beispielsweise Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen (Lamequat®/Grünau), quaternierte Weizen-
polypeptide, Polyethylenimin, kationische Silikonpolymere, wie z.B. Amodimethicone, Copolymere der Adipinsäure
und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyl-
diallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemvion), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der **FR 2252840 A**
sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chito-
san, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit
Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol®
A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol sowie insbesondere kationischer Guar-Gum, auch bekannt
als Guar Hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma
Celanese oder Cosmedia® Guar der Firma Cognis.

[0019] Die erfindungsgemäßen Mittel können die kationischen Polymeren in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise
1 bis 8 und insbesondere 3 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten.

Zeolithe

[0020] Als Builder (Komponente c) enthalten die erfindungsgemäßen Waschmitteltabletten feinkristalline, syntheti-
sche und gebundenes Wasser enthaltende Zeolithe, vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird beispiels-
weise Zeolith MAP(R) (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith
X sowie Mischungen aus A, X und/oder P wie auch Y. Von besonderem Interesse ist auch ein cokrystallisiertes Natrium/
Kaiium-Aluminiumsilikat aus Zeolith A und Zeolith X, welches als VEGOBOND AX® (Handelsprodukt der Firma Condea

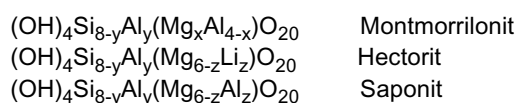
Augusta S.p.A.) im Handel erhältlich ist. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, dass der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. Die Zeolithe sind in den Endzubereitungen vorzugsweise in Mengen von 10 bis 60, insbesondere 15 bis 25 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten.

Sprengmittel

[0021] Unter dem Begriff Sprengmittel (Komponente d) sind Stoffe zu verstehen, die den Formkörpern zugegeben werden, um deren Zerfall beim Inkontaktbringen mit Wasser zu beschleunigen. Übersichten hierzu finden sich z.B. in **J.Pharm.Sci. 61 (1972)** oder **Römpp Chemilexikon, 9. Auflage, Band 6, S. 4440**. Die Sprengmittel können im Formkörper makroskopisch betrachtet homogen verteilt vorliegen, mikroskopisch gesehen bilden sie jedoch herstellungsbedingt Zonen erhöhter Konzentration. Zu den bevorzugten Sprengmitteln gehören Polysaccharide, wie z.B. natürliche Stärke und deren Derivate (Carboxymethylstärke, Stärkelycolate in Form ihrer Alkalisalze, Agar Agar, Guar Gum, Pektine usw.), Cellulosen und deren Derivate (Carboxymethylcellulose, mikrokristalline Cellulose), Polyvinylpyrrolidon, Kollidon, Alginsäure und deren Alkalisalze, amorphe oder auch teilweise kristalline Schichtsilikate (Bentonite), Polyurethane, Polyethylenglycole sowie gaserzeugende Systeme. Weitere Sprengmittel, die im Sinne der Erfindung zugegen sein können, sind beispielsweise den Druckschriften **WO 98/40462** (Rettenmeyer), **WO 98/55583** und **WO 98/55590** (Unilever) und **WO 98/40463, DE 19709991** und **DE 19710254** (Henkel) zu entnehmen. Auf die Lehre dieser Schriften wird ausdrücklich Bezug genommen. Die Formkörper können die Sprengmittel in Mengen von 0,1 bis 25, vorzugsweise 1 bis 20 und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% - bezogen auf die Formkörper enthalten.

Schichtsilikate

[0022] Als optionale Komponente (e) können die Mittel zudem Schichtsilikate bzw. Bentonite enthalten. Typische Beispiele sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP 0164514 A1** beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO 91/08171** beschrieben ist. Weitere geeignete Schichtsilikate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen **DE 2334899 A1**, **EP 0026529 A1** und **DE 3526405 A1** bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite. Geeignete Schichtsilikate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind z.B. solche der allgemeinen Formeln



mit x = 0 bis 4, y = 0 bis 2, z = 0 bis 6. Zusätzlich kann in das Kristallgitter der Schichtsilikate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilikate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkalitionen, insbesondere Na⁺ und Ca²⁺ enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Brauchbare Schichtsilikate sind beispielsweise aus **US 3966629**, **US 4062647**, **EP 0026529 A1** und **EP 0028432 A1** bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilikate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind.

[0023] Alternativ können auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul Na₂O : SiO₂ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6 eingesetzt werden, 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 Röntgenbeugungsexperi-

menten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung **DE 4400024 A1** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundingierte amorphe Silikate und überrocknete röntgenamorphe Silikate.

[0024] Die Schichtsilikate können - bezogen auf die Mittel - in Mengen von 1 bis 10, vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-% zugegen sein.

Builder

[0025] Weitere bevorzugte Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Waschmittel sind zusätzliche anorganische und organische Buildersubstanzen, wobei als anorganische Buildersubstanzen hauptsächlich Zeolithe zum Einsatz kommen. Die Menge an Co-Builder ist dabei auf die bevorzugten Mengen an Zeolithen anzurechnen.

➤ Phosphate

[0026] Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Triphosphosphate. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, dass insbesondere Triphosphosphate schon in geringen Mengen bis maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, in Kombination mit anderen Buildersubstanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen.

➤ Poly- und Hydroxycarbonsäuren

[0027] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Amino-carbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0028] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung **WO 95/20029** beschrieben.

➤ Polymere Polycarboxylate

[0029] Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150 000 (auf Säure bezogen und jeweils gemessen gegen Polystyrolsulfonsäure). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5 000 bis 200 000, vorzugsweise 10 000 bis 120 000 und insbesondere 50 000 bis 100 000 (jeweils gemessen gegen Polystyrolsulfonsäure). Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden, wobei 20 bis 55 Gew.-%ige wäßrige Lösungen bevorzugt sind. Granulare Polymere werden zumeist nachträglich zu einem oder mehreren Basisgranulaten zugemischt. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der **DE 4300772 A1** als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der **DE 4221381 C2** als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen **DE 4303320 A1** und **DE 4417734 A1** beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acryl-

säuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen. Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

➤ Polyacetale

[0030] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung **EP 0280223 A1** beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

➤ Dextrine

[0031] 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 500 000. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines 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 2 000 bis 30 000. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung **GB 9419091 A1** beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen **EP 0232202 A1**, **EP 0427349 A1**, **EP 0472042 A1** und **EP 0542496 A1** sowie den internationalen Patentanmeldungen **WO 92/18542**, **WO 93/08251**, **WO 93/16110**, **WO 94/28030**, **WO 95/07303**, **WO 95/12619** und **WO 95/20608** bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung **DE 19600018 A1**. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

➤ Disuccinate

[0032] Weitere geeignete Cobuilder sind Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften **US 4,524,009**, **US 4,639,325**, in der europäischen Patentanmeldung **EP 0150930 A1** und der japanischen Patentanmeldung **JP 93/339896** beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silikathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Fett- und öllösende Komponenten

[0033] Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fett-Auswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Bleichmittel

[0034] 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, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% und insbesondere bis 30 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

Bleichaktivatoren

[0035] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbon-
 säuren 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 genann-
 ten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Al-
 kylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-
 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), N-Acyl-
 imide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isono-
 nanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte
 mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den
 deutschen Patentanmeldungen **DE 19616693 A1** und **DE 19616767 A1** bekannten Enolester sowie acetyliertes Sor-
 bitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung **EP 0525239 A1** beschriebene Mi-
 schungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetra-
 acetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/
 oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen **WO**
94/27970, **WO 94/28102**, **WO 94/28103**, **WO 95/00626**, **WO 95/14759** und **WO 95/17498** bekannt sind. Die aus der
 deutschen Patentanmeldung **DE 19616769 A1** bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen
 Patentanmeldung **DE 196 16 770** sowie der internationalen Patentanmeldung **WO 95/14075** beschriebenen Acyllac-
 tame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 4443177 A1** bekannten
 Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üb-
 lichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%
 bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren
 oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften **EP 0446982 B1** und **EP 0453 003 B1**
 bekannten Sulfonylamine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkom-
 plexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen
 gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19529905 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-,
 Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19620267 A1** bekann-
 te N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19536082 A1** bekannten Mangan-, Eisen-,
 Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 196 05 688** be-
 schriebenen Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoff-
 haltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19620411 A1** bekannten Kobalt-, Eisen-, Kup-
 fer- und Ruthenium-Aminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 4416438 A1** beschriebenen Mangan-,
 Kupfer- und Kobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung **EP 0272030 A1** beschriebenen Kobalt-Kom-
 plexe, die aus der europäischen Patentanmeldung **EP 0693550 A1** bekannten Mangan-Komplexe, die aus der euro-
 päischen Patentschrift **EP 0392592 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der
 europäischen Patentschrift **EP 0443651 B1** oder den europäischen Patentanmeldungen **EP 0458397 A1**, **EP 0458398**
A1, **EP 0549271 A1**, **EP 0549272 A1**, **EP 0544490 A1** und **EP 0544519 A1** beschriebenen Mangan-Komplexe. Kom-
 binationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen
 Patentanmeldung **DE 19613103 A1** und der internationalen Patentanmeldung **WO 95/27775** bekannt. Bleichverstär-
 kende 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.

Enzyme

[0036] Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Esterasen,
 Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische
 der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen, wie
 protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen, und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen
 können durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des
 Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt wer-
 den. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Strepto-*
myces 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 Enzym-
 mischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen
 oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease,
 Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen

und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen 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.

[0037] Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Enzymstabilisatoren

[0038] Zusätzlich zu den mono- und polyfunktionellen Alkoholen können die Mittel weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Außer Calciumsalzen dienen auch Magnesiumsalze als Stabilisatoren. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$).

Vergrauungsinhibitoren

[0039] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Optische Aufheller

[0040] Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Einheitlich weiße Granulate werden erhalten, wenn die Mittel außer den üblichen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise 10^{-6} bis 10^{-3} Gew.-%, vorzugsweise um 10^{-5} Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthalten. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux® (Handelsprodukt der Ciba-Geigy).

Soil repellants

[0041] Als schmutzabweisende Polymere ("soil repellants") kommen solche Stoffe in Frage, die vorzugsweise Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen enthalten, wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenglycolterephthalat im Bereich von 50 : 50 bis 90 : 10 liegen kann. Das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglycoleinheiten liegt insbesondere im Bereich von 750 bis 5000, d.h., der Ethoxylierungsgrad der Polyethylenglycolgruppenhaltigen Polymere kann ca. 15 bis 100 betragen. Die Polymeren zeichnen sich durch ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis 200.000 aus und können eine Block-, vorzugsweise aber eine Random-Struktur aufweisen. Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/Polyethylenglycolterephthalat von etwa 65 : 35 bis etwa 90 : 10, vorzugsweise von etwa 70 : 30 bis 80 : 20. Weiterhin bevorzugt

sind solche Polymeren, die verknüpfende Polyethylenglycoleinheiten mit einem Molekulargewicht von 750 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis etwa 3000 und ein Molekulargewicht des Polymeren von etwa 10.000 bis etwa 50.000 aufweisen. Beispiele für handelsübliche Polymere sind die Produkte Milease® T (ICI) oder Repelotex® SRP 3 (Rhône-Poulenc).

Entschäumer

[0042] Als Entschäumer können wachsartige Verbindungen eingesetzt werden. Als "wachsartig" werden solche Verbindungen verstanden, die einen Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck über 25 °C (Raumtemperatur), vorzugsweise über 50 °C und insbesondere über 70 °C aufweisen. Die wachsartigen Entschäumersubstanzen sind in Wasser praktisch nicht löslich, d.h. bei 20 °C weisen sie in 100 g Wasser eine Löslichkeit unter 0,1 Gew.-% auf. Prinzipiell können alle aus dem Stand der Technik bekannten wachsartigen Entschäumersubstanzen enthalten sein. Geeignete wachsartige Verbindungen sind beispielsweise Bisamide, Fettalkohole, Fettsäuren, Carbonsäureester von ein- und mehrwertigen Alkoholen sowie Paraffinwachse oder Mischungen derselben. Alternativ können natürlich auch die für diesen Zweck bekannten Silikonverbindungen eingesetzt werden.

➤ Paraffinwachse

[0043] Geeignete Paraffinwachse stellen im allgemeinen ein komplexes Stoffgemisch ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise seinen Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in "The Analyst" **87 (1962), 420**, beschrieben, und/oder seinen Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Paraffin durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Dabei sind bei Raumtemperatur vollständig flüssige Paraffine, das heißt solche mit einem Erstarrungspunkt unter 25 °C, erfindungsgemäß nicht brauchbar. Eingesetzt werden können beispielsweise die aus **EP 0309931 A1** bekannten Paraffinwachsgemische aus beispielsweise 26 Gew.-% bis 49 Gew.-% mikrokristallinem Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 62 °C bis 90 °C, 20 Gew.-% bis 49 Gew.-% Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 42 °C bis 56 °C und 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% Weichparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 35 °C bis 40 °C. Vorzugsweise werden Paraffine bzw. Paraffingemische verwendet, die im Bereich von 30 °C bis 90 °C erstarren. Dabei ist zu beachten, dass auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können. Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt dieser Flüssiganteil so niedrig wie möglich und fehlt vorzugsweise ganz. So weisen besonders bevorzugte Paraffinwachsgemische bei 30 °C einen Flüssiganteil von unter 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bei 40 °C einen Flüssiganteil von unter 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bei 60 °C einen Flüssiganteil von 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere von 40 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bei 80 °C einen Flüssiganteil von 80 Gew.-% bis 100 Gew.-%, und bei 90 °C einen Flüssiganteil von 100 Gew.-% auf. Die Temperatur, bei der ein Flüssiganteil von 100 Gew.-% des Paraffinwachses erreicht wird, liegt bei besonders bevorzugten Paraffinwachsgemischen noch unter 85 °C, insbesondere bei 75 °C bis 82 °C. Bei den Paraffinwachsen kann es sich um Petrolatum, mikrokristalline Wachse bzw. hydrierte oder partiell hydrierte Paraffinwachse handeln.

➤ Bisamide

[0044] Geeignete Bisamide als Entschäumer sind solche, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkylendiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, p-Phenylendiamin und Tolylendiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethylendiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bismyristylethylendiamin, Bispalmitylethylendiamin, Bisstearylethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethylendiamins.

➤ Carbonsäureester

[0045] Geeignete Carbonsäureester als Entschäumer leiten sich von Carbonsäuren mit 12 bis 28 Kohlenstoffatomen ab. Insbesondere handelt es sich um Ester von Behensäure, Stearinsäure, Hydroxystearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und/oder Laurinsäure. Der Alkoholteil des Carbonsäureesters enthält einen ein- oder mehrwertigen Alkohol mit 1 bis 28 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette. Beispiele von geeigneten Alkoholen sind Behenylalkohol, Arachidylalkohol, Kokosalkohol, 12-Hydroxystearylalkohol, Oleylalkohol und Laurylalkohol sowie Ethylenglykol, Glycerin, Polyvinylalkohol, Saccharose, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbitan und/oder Sorbit. Bevorzugte

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

➤ Carbonsäuren

[0046] Geeignete Carbonsäuren als weitere Entschäumerverbindung sind insbesondere Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten bzw. gegebenenfalls gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Bevorzugt sind gesättigte Fettsäuren mit 12 bis 22, insbesondere 18 bis 22 C-Atomen.

➤ Fettstoffe

[0047] Geeignete Fettalkohole als weitere Entschäumerverbindung sind die hydrierten Produkte der beschriebenen Fettsäuren. Weiterhin können zusätzlich Dialkylether als Entschäumer enthalten sein. Die Ether können asymmetrisch oder aber symmetrisch aufgebaut sein, d.h. zwei gleiche oder verschiedene Alkylketten, vorzugsweise mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten. Typische Beispiele sind Di-n-octylether, Di-i-octylether und Di-n-stearylether, insbesondere geeignet sind Dialkylether, die einen Schmelzpunkt über 25 °C, insbesondere über 40 °C aufweisen. Weitere geeignete Entschäumerverbindungen sind Fettketone, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Zu ihrer Herstellung geht man beispielsweise von Carbonsäuremagnesiumsalzen aus, die bei Temperaturen oberhalb von 300 °C unter Abspaltung von Kohlendioxid und Wasser pyrolysiert werden, beispielsweise gemäß der deutschen Offenlegungsschrift **DE 2553900 OS**. Geeignete Fettketone sind solche, die durch Pyrolyse der Magnesiumsalze von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure hergestellt werden.

➤ Fettsäurepolyethylenglycolester

[0048] Weitere geeignete Entschäumer sind Fettsäurepolyethylenglycolester, die vorzugsweise durch basisch homogen katalysierte Anlagerung von Ethylenoxid an Fettsäuren erhalten werden. Insbesondere erfolgt die Anlagerung von Ethylenoxid an die Fettsäuren in Gegenwart von Alkanolaminen als Katalysatoren. Der Einsatz von Alkanolaminen, speziell Triethanolamin, führt zu einer äußerst selektiven Ethoxylierung der Fettsäuren, insbesondere dann, wenn es darum geht, niedrig ethoxylierte Verbindungen herzustellen. Innerhalb der Gruppe der Fettsäurepolyethylenglycolester werden solche bevorzugt, die einen Schmelzpunkt über 25 °C, insbesondere über 40 °C aufweisen.

➤ Trägermaterialien

[0049] Innerhalb der Gruppe der wachsartigen Entschäumer werden besonders bevorzugt die beschriebenen Paraffinwachse alleine als wachsartige Entschäumer eingesetzt oder in Mischung mit einem der anderen wachsartigen Entschäumer, wobei der Anteil der Paraffinwachse in der Mischung vorzugsweise über 50 Gew.-% - bezogen auf wachsartige Entschäumermischung - ausmacht. Die Paraffinwachse können bei Bedarf auf Träger aufgebracht sein. Als Trägermaterial sind alle bekannten anorganischen und/oder organischen Trägermaterialien geeignet. Beispiele für typische anorganische Trägermaterialien sind Alkalicarbonat, Alumosilikate, wasserlösliche Schichtsilikate, Alkalisilikate, Alkalisulfate, beispielsweise Natriumsulfat, und Alkaliphosphate. Bei den Alkalisilikaten handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung mit einem Molverhältnis Alkalioxid zu SiO_2 von 1 : 1,5 bis 1 : 3,5. Die Verwendung derartiger Silikate resultiert in besonders guten Korneigenschaften, insbesondere hoher Abriebsstabilität und dennoch hoher Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser. Zu den als Trägermaterial bezeichneten Alumosilikaten gehören insbesondere die Zeolithe, beispielsweise Zeolith NaA und NaX. Zu den als wasserlöslichen Schichtsilikaten bezeichneten Verbindungen gehören beispielsweise amorphes oder kristallines Wasserglas. Weiterhin können Silikate Verwendung finden, welche unter der Bezeichnung Aerosil® oder Sipernat® im Handel sind. Als organische Trägermaterialien kommen

zum Beispiel filmbildende Polymere, beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Poly(meth)acrylate, Polycarboxylate, Cellulosederivate und Stärke in Frage. Brauchbare Celluloseether sind insbesondere Alkalicarboxymethylcellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und sogenannte Cellulosemischether, wie zum Beispiel Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, sowie deren Mischungen. Besonders geeignete Mischungen sind aus Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose zusammengesetzt, wobei die Carboxymethylcellulose üblicherweise einen Substitutionsgrad von 0,5 bis 0,8 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit und die Methylcellulose einen Substitutionsgrad von 1,2 bis 2 Methylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit aufweist. Die Gemische enthalten vorzugsweise Alkalicarboxymethylcellulose und nichtionischen Celluloseether in Gewichtsverhältnissen von 80 : 20 bis 40 : 60, insbesondere von 75 : 25 bis 50 : 50. Als Träger ist auch native Stärke geeignet, die aus Amylose und Amylopectin aufgebaut ist. Als native Stärke wird Stärke bezeichnet, wie sie als Extrakt aus natürlichen Quellen zugänglich ist, beispielsweise aus Reis, Kartoffeln, Mais und Weizen. Native Stärke ist ein handelsübliches Produkt und damit leicht zugänglich. Als Trägermaterialien können einzeln oder mehrere der vorstehend genannten Verbindungen eingesetzt werden, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Alkalicarbonate, Alkalisulfate, Alkaliphosphate, Zeolithe, wasserlösliche Schichtsilikate, Alkalisilikate, Polycarboxylate, Celluloseether, Polyacrylat/Polymethacrylat und Stärke. Besonders geeignet sind Mischungen von Alkalicarbonaten, insbesondere Natriumcarbonat, Alkalisilikaten, insbesondere Natriumsilikat, Alkalisulfaten, insbesondere Natriumsulfat und Zeolithen.

➤ Silikone

[0050] Geeignete Silikone sind übliche Organopolysiloxane, die einen Gehalt an feinteiliger Kieselsäure, die wiederum auch silaniert sein kann, aufweisen können. Derartige Organopolysiloxane sind beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP 0496510 A1** beschrieben. Besonders bevorzugt sind Polydiorganosiloxane, die aus dem Stand der Technik bekannt sind. Es können aber auch über Siloxan vernetzte Verbindungen eingesetzt werden, wie sie dem Fachmann unter der Bezeichnung Silikonharze bekannt sind. In der Regel enthalten die Polydiorganosiloxane feinteilige Kieselsäure, die auch silaniert sein kann. Insbesondere geeignet sind kieselsäurehaltige Dimethylpolysiloxane. Vorteilhafterweise haben die Polydiorganosiloxane eine Viskosität nach Brookfield bei 25 °C im Bereich von 5 000 mPas bis 30 000 mPas, insbesondere von 15 000 bis 25 000 mPas. Die Silikone sind vorzugsweise auf Trägermaterialien aufgebracht. Geeignete Trägermaterialien sind bereits im Zusammenhang mit den Paraffinen beschrieben worden. Die Trägermaterialien sind in der Regel in Mengen von 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 45 bis 75 Gew.-% - bezogen auf Entschäumer - enthalten.

Parfümöle und Duftstoffe

[0051] Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcetyldrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0052] Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, welche die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Wasserlösliche anorganische Salze

[0053] Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate, normale Wassergläser, welche keine herausragenden Buildereigenschaften aufweisen, oder

Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und/oder amorphes Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 1 bis 1 : 4,5, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 3,5, eingesetzt. Der Gehalt an Natriumcarbonat in den Endzubereitungen beträgt dabei vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 2 und 35 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat (ohne besondere Buildereigenschaften) beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 1 und 8 Gew.-%. Falls gewünscht können die Endzubereitungen noch anorganische Salze als Füll- bzw. Stellmittel enthalten, wie beispielsweise Natriumsulfat, welches vorzugsweise in Mengen von 0 bis 10, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf Mittel - enthalten ist.

Herstellung der Waschmitteltabletten

[0054] Die Herstellung der Formkörper erfolgt in der Regel durch Tablettierung bzw. Preßagglomeration. Die erhaltenen teilchenförmigen Preßagglomerate können entweder direkt als Waschmittel eingesetzt oder zuvor nach üblichen Methoden nachbehandelt und/oder aufbereitet werden. Zu den üblichen Nachbehandlungen zählen beispielsweise Abpuderungen mit feinteiligen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, wodurch das Schüttgewicht im allgemeinen weiter erhöht wird. Eine bevorzugte Nachbehandlung stellt jedoch auch die Verfahrensweise gemäß den deutschen Patentanmeldungen **DE 19524287 A1** und **DE 19547457 A1** dar, wobei staubförmige oder zumindest feinteilige Inhaltsstoffe (die sogenannten Feinanteile) an die erfindungsgemäß hergestellten teilchenförmigen Verfahrensendprodukte, welche als Kern dienen, angeklebt werden und somit Mittel entstehen, welche diese sogenannten Feinanteile als Außenhülle aufweisen. Vorteilhafterweise geschieht dies wiederum durch eine Schmelzagglomeration. Zur Schmelzagglomeration der Feinanteile an wird ausdrücklich auf die Offenbarung in den deutschen Patentanmeldungen **DE 19524287 A1** und **DE 19547457 A1** verwiesen. In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegen die festen Waschmittel in Tablettenform vor, wobei diese Tabletten insbesondere aus lager- und transporttechnischen Gründen vorzugsweise abgerundete Ecken und Kanten aufweisen. Die Grundfläche dieser Tabletten kann beispielsweise kreisförmig oder rechteckig sein. Mehrschichtentabletten, insbesondere Tabletten mit 2 oder 3 Schichten, welche auch farblich verschieden sein können, sind vor allem bevorzugt. Blau-weiße oder grün-weiße oder blau-grün-weiße Tabletten sind dabei besonders bevorzugt. Die Tabletten können dabei auch gepreßte und ungepreßte Anteile enthalten. Formkörper mit besonders vorteilhafter Auflösengeschwindigkeit werden erhalten, wenn die granularen Bestandteile vor dem Verpressen einen Anteil an Teilchen, die einen Durchmesser außerhalb des Bereiches von 0,02 bis 6 mm besitzen, von weniger als 20, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% aufweisen. Bevorzugt ist eine Teilchengrößenverteilung im Bereich von 0,05 bis 2,0 und besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 mm.

Beispiele

[0055] Beispiele 1 bis 5, Vergleichsbeispiele V1 und V2. In einer Waschmaschine (Miele W 918) wurden 3,5 kg Standard-Wäsche und ein Frottiertuch (welches zur Vorbehandlung zweimal mit einem Universalwaschmittel gewaschen wurde) in einem Vollwaschgang bei 90°C gewaschen. Jeweils zwei Waschmitteltablette (40 g) der Zusammensetzung nach Tabelle 1 wurde unmittelbar vor dem Versuch in die Einspülkammer gegeben. Nach dem Waschgang wurde das Frottiertuch 24 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend einem Panel-Test von 20 Personen unterzogen. Jede Person vergab eine Note zwischen 1 und 4 (1 = hart; 4 = sehr weich). Aus dem Durchschnitt ergab sich die Bewertung für die Produkte, die ebenfalls Tabelle 1 zu entnehmen ist.

Tabelle 1
Waschmittelzusammensetzung und Weichgriff

	Zusammensetzung/Performance	V1	1	2	V2	3	4	5
5	Dodecylbenzolsulfonat-Natriumsalz	4,0	4,0	4,0	-	-	-	5,0
10	C _{12/18} -Kokosalkoholsulfat-Natriumsalz	10,0	10,0	16,0	-	-	-	5,0
	C _{12/18} -Kokosfettsäure-Natriumsalz	2,0	2,0	-	-	-	-	-
15	C _{12/18} -Kokosfettalkohol+7EO	4,0	4,0	-	-	-	-	-
	C _{12/14} -Kokosalkylglucosid	-	-	-	15,0	15,0	5,0	5,0
	C _{12/18} -Kokosamphoacetat-Natriumsalz	-	-	-	-	-	10,0	-
20	Zeolith A	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
	Guar hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride ¹⁾	-	5,0	5,0	-	5,0	5,0	5,0
25	Schichtsilikat ²⁾	-	-	-	-	5,0	-	5,0
	Soda	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
	Natriumsilikat	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
30	Paraffin/Silikon-Entschäumer ³⁾	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
	Mikrokristalline Cellulose	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
	Natriumsulfat	ad 100						
35	Griffnote	1,0	2,0	2,0	1,5	2,5	2,0	3,0

1) Cosmedia® Guar C 261 2) Bentone® EW 3) Dehydran® 760

40 Patentansprüche

1. Waschmitteltabletten, enthaltend

- 45 (a) anionische, nichtionische und/oder amphotere Tenside,
 (b) kationische Polymere,
 (c) Zeolithe,
 (d) Sprengmittel sowie gegebenenfalls
 (e) Schichtsilikate.

50 2. Waschmitteltabletten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie anionische Tenside enthalten, die ausgesucht sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkylbenzolsulfonaten, Alkylsulfaten, Seifen, Alkansulfonaten, Olefinsulfonaten, Methylestersulfonaten, Fettalkoholpolyglycolethern, alkoxylierten Fettsäureniedrigalkylestern und Alkyl-und/oder Alkenyloligoglykosiden.

55 3. Waschmitteltabletten nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie die Tenside in Mengen von 1 bis 50 Gew.-% - bezogen auf die Waschmittel-enthalten.

4. Waschmitteltabletten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie katio-

nische Polymere enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von kationischen Cellulosederivaten, kationischen Stärken, Copolymeren von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierten Vinylpyrrolidon/ Vinylimidazol-Polymere, Kondensationsprodukten von Polyglycolen und Aminen, quaternierten Kollagenpolypeptiden, quaternierten Weizenpolypeptiden, Polyethylenimin, kationischen Silikonpolymeren, Copolymeren der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin, Copolymeren der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid, Polyaminopolyamiden, kationischen Chitinderivaten, Kondensationsprodukten aus Dihalogenalkylen mit Bisdialkylaminen, quaternierten Ammoniumsalz-Polymeren und kationischen Guar-Gums.

5. Waschmitteltabletten nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als kationisches Polymer Guar Hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid enthalten.
6. Waschmitteltabletten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie die kationischen Polymeren in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten.
7. Waschmitteltabletten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Zeolith A und/oder Zeolith P enthalten.
8. Waschmitteltabletten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie die Zeolithe in Mengen von 10 bis 60 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten.
9. Waschmitteltabletten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Sprengmittel enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Polysacchariden, Polyvinylpyrrolidon, Kollidon, Alginsäure und deren Alkalisalzen, amorphen oder auch teilweise kristallinen Schichtsilikaten, Polyurethanen und Polyethylenglycolen.
10. Waschmitteltabletten nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie die Sprengmittel in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 12 0864

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.C1.7)
X	WO 00 22091 A (PROCTER & GAMBLE) 20. April 2000 (2000-04-20) * Ansprüche 1-8 * * Beispiele *	1-4,6-10	C11D17/00 C11D3/22 C11D3/37 C11D3/12
A	* Seite 2, Zeile 15 - Seite 4, Zeile 6 * * Seite 14, Zeile 26 - Seite 15, Zeile 13 * * Seite 18, Zeile 13 - Zeile 31 *	5	
X	EP 0 971 030 A (PROCTER & GAMBLE) 12. Januar 2000 (2000-01-12) * Ansprüche 1-7,12 * * Beispiele *	1-4,6-10	
A	* Seite 11, Zeile 1 - Seite 25, Zeile 8 * * Seite 26, Zeile 20 - Zeile 31 * * Seite 29, Zeile 36 - Zeile 56 *	5	
P,X	EP 1 048 718 A (PROCTER & GAMBLE) 2. November 2000 (2000-11-02) * Beispiele 1-3 *	1-4,6-10	
A	* Seite 5, Zeile 52 - Seite 6, Zeile 24 * * Seite 8, Zeile 54 - Seite 9, Zeile 8 *	5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.C1.7)
P,A	DE 199 48 668 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 19. April 2001 (2001-04-19) * Ansprüche * * Beispiele * * Seite 5, Zeile 65 - Seite 6, Zeile 16 *	1-3,6-10	C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22. Januar 2002	Prüfer Neys, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 12 0864

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-01-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0022091 A	20-04-2000	GB 2342358 A	12-04-2000
		AU 1097100 A	01-05-2000
		BR 9914354 A	26-06-2001
		CN 1329662 T	02-01-2002
		EP 1119610 A1	01-08-2001
		WO 0022091 A1	20-04-2000
EP 0971030 A	12-01-2000	EP 0971030 A1	12-01-2000
		AU 4984499 A	01-02-2000
		BR 9912636 A	02-05-2001
		CN 1308668 T	15-08-2001
		WO 0002995 A1	20-01-2000
EP 1048718 A	02-11-2000	EP 1048718 A1	02-11-2000
		AU 4237200 A	17-11-2000
		WO 0066695 A1	09-11-2000
DE 19948668 A	19-04-2001	DE 19948668 A1	19-04-2001
		WO 0127238 A1	19-04-2001

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82