



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 234 870 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.08.2002 Patentblatt 2002/35

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

(21) Anmeldenummer: **02003091.2**

(22) Anmeldetag: **13.02.2002**

(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: **22.02.2001 DE 10108573**

(71) Anmelder: **Cognis Deutschland GmbH & Co. KG
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:

- **Schmid, Karl Heinz, Dr.
40822 Mettmann (DE)**
- **Stanislawski, Detlev
40822 Mettmann (DE)**
- **Eskuchen, Rainer, Dr.
40764 Langenfeld (DE)**
- **Weuthen, Manfred, Dr.
40764 Langenfeld (DE)**

(54) **Feste Waschmittelzusatzstoffe, deren Herstellung und Verwendung**

(57) Vorgeschlagen werden Waschmittelzusatzstoffe in fester Form, welche sich dadurch auszeichnen, daß sie aus einer entschäumenden Verbindungen als Kern und einer sie umhüllenden Schicht bestehen.

EP 1 234 870 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft das Gebiet der Waschmittel, insbesondere neue beschichtete Entschäumerzusammensetzungen für den Einsatz in stark schäumenden Waschmitteln mit hohem Anionensidegehalt.

Stand der Technik

[0002] Ein typisches Merkmal anionischer Tenside besteht darin, Schaum zu entwickeln. In vielen Anwendungen, beispielsweise in Handgeschirrspülmitteln oder Haarshampoos, wird dieser Effekt vom Verbraucher ausdrücklich gewünscht und mit Leistungsfähigkeit gleichgesetzt.

[0003] Im Bereich der Haushalts- und Industrielwaschmittel ist Schaumentwicklung jedoch weitgehend unerwünscht, da eine zu starke Schaumentwicklung rasch zu einem Übersäumen der Maschine führen kann. Da auf anionische Tenside als Bestandteil der Rezepturen jedoch wegen ihres speziellen Leistungsprofils in der Regel nicht verzichtet werden kann, werden Waschmittelformulierungen häufig mit Entschäumern versehen.

[0004] Derartige Entschäumer sollen die beim Waschvorgang entstehende Schaummenge auf ein akzeptables Maß begrenzen ohne jedoch das Waschmittel in seiner Leistungsfähigkeit zu mindern oder zu verteuern. Aus dem Stand der Technik sind für diesen Zweck eine Vielzahl von Verbindungen bekannt, von denen an dieser Stelle nur die Seifen, die Paraffine und die Silikone genannt werden sollen.

[0005] Die Herstellung geeigneter Entschäumer erfolgte bisher entweder durch Trocknung der entsprechenden wäßrigen Emulsionen bzw. Dispersionen oder durch direktes Aufsprühen der Entschäumerkomponente auf einen Träger. Hierzu wurden bekannte Prozesse wie Wirbelschichttrocknung bzw. Wirbelschichtgranulierung, Sprühmischverfahren und die konventionelle Gegenstromtrocknung im Sprühlturm genutzt. Bei diesem Vorgang wurden in allgemeinen auch Zuschlagsstoffe, wie etwa Natriumsulfat oder Zeolith als Träger eingearbeitet. Besondere Aufmerksamkeit wurde dabei in der jüngeren Vergangenheit auf die Herstellung von Granulaten gerichtet. Hilfsstoffe und Entschäumerkomponente sind bei dieser Vorgehensweise - makroskopisch betrachtet - in solchen Granulaten im wesentlichen homogen verteilt, obwohl sich unter dem Mikroskop erweist, daß ein derartiges Granulat auch heterogene Bereiche aufweisen kann, beispielsweise Zonen, in denen der Entschäumer konzentriert vorliegt. Problematisch wirkt sich bei derartigen Zusammensetzungen jedoch aus, daß sie sich nicht optimal in Granulate einbringen oder Tablettenform verarbeiten lassen.

[0006] Problematisch wirkt sich bei den bisher bekannten, Entschäumer enthaltenden Waschmitteln darüber hinaus aus, daß die Entschäumer selbst innerhalb der Waschmittel migrieren und bei längerer Lagerung oder bei Lagerung unter Druck zu einem Verbacken der Zusammensetzungen führen können. Darüber hinaus hat sich gezeigt, daß die Wirksamkeit von Entschäumern üblicherweise mit zunehmender Lagerzeit von Entschäumer enthaltenden Zusammensetzungen aufgrund der oben beschriebenen Phänomene nachläßt.

[0007] Verschiedentlich wurden dem Stand der Technik auch Versuche unternommen, oberflächenklebrige Granulate durch Bestäuben mit anorganischen Salzen zu entkleben. Problematisch wirkt sich bei derartigen Verfahren jedoch aus, daß die Abriebfestigkeit derartiger bestäubter Granulate zu wünschen übrigläßt.

[0008] Ein weiteres, bei vielen Entschäumerformulierungen anzutreffendes Problem zeigt sich dann, den derartige Entschäumerformulierungen in Waschmittelzubereitungen in Tablettenform eingearbeitet werden sollen. Durch die bei der Herstellung der Tabletten angewandten hohen Drücke werden die Entschäumer häufig derart in der Tablette verteilt, daß die Wirksamkeit der Entschäumer deutlich nachläßt. Dies führt jedoch entweder zu stark schäumenden Formulierungen, die aus verschiedenen Gründen unerwünscht sind, oder die Entschäumermenge muß entsprechend erhöht werden.

[0009] Konventionelle Entschäumer waren demnach in ihrer Wirkung noch zu verbessern, insbesondere dann wenn es darum geht, Waschmittel, vorzugsweise solche in Tablettenform, auch dann wirkungsvoll zu entschäumen, wenn diese einen hohen Anteil besonders schaumstarker anionischer Tenside enthalten.

[0010] Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, den oben genannten Problemen abzuweichen.

[0011] Gelöst wird die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe durch Waschmittelzusatzstoffe, wie sie im Rahmen des nachfolgenden Textes beschrieben sind.

Beschreibung der Erfindung

[0012] Gegenstand der Erfindung sind Waschmittelzusatzstoffe in fester Form, die sich dadurch auszeichnen, daß sie aus einer entschäumenden Verbindungen als Kern und einer sie umhüllenden Schicht bestehen, wobei die umhüllende Schicht mindestens ein anionisches Tensid oder, sofern als mindestens ein anionisches Tensid ein Alkalisalz einer organischen Carbonsäure mit 1 bis 22 C-Atomen enthalten ist, ein Gemisch aus zwei oder mehr anionischen Tensiden, oder mindestens ein nichtionisches Tensid oder mindestens ein zwitterionisches Tensid enthält.

[0013] Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffe, bei denen es

sich um beschichtete Entschäumer handelt, im Gegensatz zu nicht-beschichteten Vergleichsprodukten des Handels auch dann noch in der Lage sind, die Schaumentwicklung von Waschmitteln während der gesamten Dauer des Waschvorgangs zuverlässig zu regulieren, wenn die Mittel über einen besonders hohen Anteil an Aniontensiden verfügen bzw. Aniontenside mit einem besonders ausgeprägten Schaumvermögen enthalten. Es ist nicht störend, wenn ein Teil der Beschichtung herstellungsbedingt in das Entschäumerkorn gelangt. Die Beschichtung des Entschäumerkorns muß zudem auch nicht vollständig sein, es ist ausreichend, wenn die Umhüllung sicher stellt, daß die Wanderung von Wasser und Tensiden, insbesondere nichtionischen Tensiden, in das Korn und damit die Desaktivierung des Entschäumers verhindert wird.

Entschäumer

[0014] Die erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffe enthalten die entschäumenden Verbindungen - bezogen auf die Summe Aktivsubstanz und gegebenenfalls Träger - vorzugsweise in Gesamtmengen von 75 bis 99 Gew.-%, bevorzugt von 80 bis 95 und insbesondere von 85 bis 90 Gew.-%. Bei den Entschäumern kann es sich um wachsartige Verbindungen und/oder Silikonverbindungen handeln. Einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entsprechend sind als Entschäumer ausschließlich wachsartige Entschäumerverbindungen enthalten. Als "wachsartig" werden solche Verbindungen verstanden, die einen Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck über 25 °C (Raumtemperatur), vorzugsweise über 50 °C und insbesondere über 70 °C aufweisen. Die ggf. erfindungsgemäß enthaltenen wachsartigen Entschäumersubstanzen sind in Wasser praktisch nicht löslich, d.h. bei 20 °C weisen sie in 100 g Wasser eine Löslichkeit unter 0,1 Gew.-% auf. Prinzipiell können alle aus dem Stand der Technik bekannten wachsartigen Entschäumersubstanzen enthalten sein. Geeignete wachsartige Verbindungen sind beispielsweise Bisamide, Fettalkohole, Fettsäuren, Carbonsäureester von ein- und mehrwertigen Alkoholen sowie Paraffinwachse oder Mischungen derselben. Alternativ können natürlich auch die für diesen Zweck bekannten Silikonverbindungen eingesetzt werden.

[0015] 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.

[0016] 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.

[0017] Geeignete Bisamide als Entschäumer sind solche, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkylendiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, p-Phenylendiamin und Toluylendiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethylendiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bismyristoyiethylendiamin, Bispalmitoyiethylendiamin, Bisstearoyiethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethylendiamins.

[0018] 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, Pentaerythritmonostearat, 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.

[0019] 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.

[0020] 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-isooctylether und Di-n-stearylether, insbesondere geeignet sind Dialkylether, die einen Schmelzpunkt über 25 °C, insbesondere über 40 °C aufweisen.

[0021] Weitere geeignete Entschäumerverbindungen sind Fettketone der Formel (I),



in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 11 bis 25 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 Doppelbindung stehen. Derartige Ketone stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Zu ihrer Herstellung geht man beispielsweise von Carbonsäuremagnesiumsalzen aus, die bei Temperaturen oberhalb von 300 °C unter Abspaltung von Kohlendioxid und Wasser pyrolysiert werden, beispielsweise gemäß der deutschen Offenlegungsschrift **DE 2553900 OS**. Geeignete Fettketone sind solche, die durch Pyrolyse der Magnesiumsalze von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure hergestellt werden. Bevorzugt sind Hentriacontanon-16; (R^1 und R^2 steht für einen Alkylrest mit 15 Kohlenstoffatomen), Trtriacontanon-17 (R^1 und R^2 steht für einen Alkylrest mit 16 Kohlenstoffatomen), Stearon (Pentatriacontanon-18; R^1 und R^2 steht für einen Alkylrest mit 17 Kohlenstoffatomen), Heptatriacontanon-19 (R^1 und R^2 steht für einen Alkylrest mit 18 Kohlenstoffatomen), Arachinon (Nonatriacontanon-20; R^1 und R^2 steht für einen Alkylrest mit 19 Kohlenstoffatomen), Hentetracontanon-21 (R^1 und R^2 steht für einen Alkylrest mit 20 Kohlenstoffatomen) und/oder Behenon (Triatetracontanon-22; R^1 und R^2 steht für einen Alkylrest mit 21 Kohlenstoffatomen).

[0022] Weitere geeignete Entschäumer sind **Fettsäurepolyethylenglykolester** der Formel (II),



in der R^3CO für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 0,5 bis 1,5 steht. Derartige Fettsäurepolyethylenglykolester werden vorzugsweise durch basisch homogen katalysierte Anlagerung von Ethylenoxid an Fettsäuren erhalten, insbesondere erfolgt die Anlagerung von Ethylenoxid an die Fettsäuren in Gegenwart von Alkanolaminen als Katalysatoren. Der Einsatz von Alkanolaminen, speziell Triethanolamin, führt zu einer äußerst selektiven Ethoxylierung der Fettsäuren, insbesondere dann, wenn es darum geht, niedrig ethoxylierte Verbindungen herzustellen. Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Fettsäurepolyethylenglykolester der Formel (II), in der R^3CO für einen linearen Acylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für die Zahl 1 steht. Besonders geeignet ist mit 1 Mol Ethylenoxid ethoxylierte Laurinsäure. Innerhalb der Gruppe der Fettsäurepolyethylenglykolester werden solche bevorzugt, die einen Schmelzpunkt über 25 °C, insbesondere über 40 °C aufweisen.

[0023] 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.

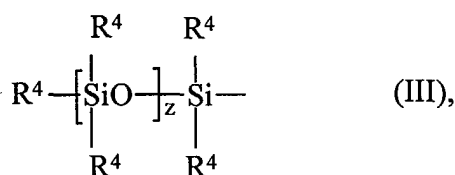
Als Trägermaterial sind alle bekannten anorganischen und/oder organischen Trägermaterialien geeignet. Beispiele für typische anorganische Trägermaterialien sind Alkalicarbonate, Alumosilikate, wasserlösliche Schichtsilikate, Alkalisilikate, Alkalisulfate, beispielsweise Natriumsulfat, und Alkaliphosphate. 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.

[0024] Zu den als wasserlöslichen Schichtsilikaten bezeichneten Verbindungen gehören beispielsweise amorphes oder kristallines Wasserglas. Weiterhin können Silikate Verwendung finden, welche unter der Bezeichnung Aerosil® oder Sipemat® im Handel sind. Als organische Trägermaterialien kommen zum Beispiel filmbildende Polymere, beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Poly(meth)acrylate, Polycarboxylate, Cellulosederivate und Stärke in Frage. Brauchbare Celluloseether sind insbesondere 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.

[0025] Die Gemische enthalten vorzugsweise Alkalicarboxymethylcellulose und nichtionischen Celluloseether in Gewichtsverhältnissen von 80 : 20 bis 40 : 60, insbesondere von 75 : 25 bis 50 : 50.

[0026] 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.

[0027] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als Entschäumer eine Mischung aus mindestens einem wachsartigen Entschäumer, vorzugsweise ein Paraffinwachs, und einer entschäumenden Silikonverbindung eingesetzt. Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind geeignete Silikone übliche Organopolysiloxane, die einen Gehalt an feinteiliger Kieselsäure, die wiederum auch silaniert sein kann, aufweisen können. Derartige Organopolysiloxane sind beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP 0496510 A1** beschrieben. Besonders bevorzugt sind Polydiorganosiloxane, die aus dem Stand der Technik bekannt sind. Geeignete Polydiorganosiloxane können eine nahezu lineare Kette aufweisen und sind gemäß folgender Formel (III) gekennzeichnet,



wobei R^4 unabhängig voneinander für einen Alkyl- oder einen Arylrest und z für Zahlen im Bereich von 40 bis 1500 stehen kann. Beispiele für geeignete Substituenten R^4 sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isobutyl, tert.-Butyl und Phenyl. 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.

[0028] Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffe als entschäumende Verbindung eine wachsartige Verbindung und/oder eine Silikonverbindung, oder mindestens eine wachsartige Verbindung auf Paraffinbasis oder mindestens eine wachsartige Verbindung auf Basis hydrierter oder partiell hydrierter Paraffine gegebenenfalls zusätzlich eine wachsartige Verbin-

dung aus der Gruppe der Ketone bzw. Dialkylether oder mindestens eine wachsartige Verbindung auf Basis von Amidwachsen oder mindestens eine wachsartige Verbindung auf Basis von Bisstearylethylenamid.

[0029] Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffe als entschäumende Verbindung mindestens eine wachsartige Verbindung und eine entschäumende Silikonverbindung.

[0030] Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffe als entschäumende Verbindung

- (a) mindestens ein Weichwachs mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 35 bis 50 °C,
- (b) mindestens ein Hartwachs mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 50 °C,
- (c) gegebenenfalls Silicon und
- (d) Trägermaterialien (Soda, Natriumsulfat, Zeolith, Silikat, Stärke, Cellulose etc.).

[0031] Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffe als entschäumende Verbindung

- (e) 5 bis 25 Gew.-% mindestens einem Weichwachs mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 35 bis 50 °C,
- (f) 1 bis 10 Gew.-% mindestens einem Hartwachs mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 50 °C,
- (g) 1 bis 10 Gew.-% mindestens einem Amidwachs mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 100 °C,
- (h) 0 bis 10 Gew.-% Siliconen und
- (i) ad 100 Gew.-% Trägermaterialien (Soda, Na-sulfat, Zeolith, Silikat, Stärke, Cellulose etc.).

[0032] Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffe in der Entschäumerkomponente als Weichwachs Petrolate oder deren Hydrierprodukte. Die bevorzugten Weichwachse stellen Paraffingemische dar im C-Kettenbereich von C₂₀ bis C₆₀, wobei ca. 80 % im C-Kettenbereich von C₂₅ bis C₅₀ liegen. Das bevorzugte Paraffingemisch enthält lineare wie auch verzweigte Paraffine in einem Verhältnis von ca. 40 : 60. Das Paraffingemisch kann weiterhin auch hydrierte Paraffine enthalten.

[0033] Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffe in der Entschäumerkomponente als Hartwachs mikrokristalline Wachse die im C-Kettenbereich von C₂₅ bis C₅₀ liegen und einen Erweichungspunkt von > 50 °C aufweisen.

Hüllsubstanzen

[0034] Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Hüllsubstanzen Tenside, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Olefinsulfonaten, Estersulfonaten, Sulfaten basierend auf linearen (Fettalkohole und Ziegler-Alkohole) oder verzweigten Alkoholen (Oxo-Alkoholen), Alkansulfonaten, Fettsäuremonoglyceridsulfaten, Betainen, Alkylpolyglykosiden, Isethionaten, Sarcosiden, Tauraten, Fettalkoholethoxylate mit bis zu 40 EO-Einheiten, Fettsäureesterethoxylaten mit 1 bis 5 EO-Einheiten, Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von mehr als etwa 2000, Fettsäureethylenglykolestern, Acyllactylaten, Alkyloligoglucosidsulfaten, Proteinfettsäurekondensaten, (insbesondere pflanzliche Produkte auf Sojabasis) und Alkyl(ether)phosphaten eingesetzt.

[0035] Die obengenannten, als Hüllsubstanzen einsetzbaren Verbindungen können dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr Substanzen aus jeweils einer oder mehreren der genannten Substanzklassen eingesetzt werden. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden dabei als Hüllsubstanzen Verbindungen eingesetzt, die eine kristalline oder amorphe Struktur aufweisen. Vorzugsweise enthält die Hülle der erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffe Tenside, die bei Raumtemperatur oder in einem Bereich von bis zu etwa 60 °C oder etwa 50 °C eine nicht-klebrige Oberfläche aufweisen.

[0036] Die Hülle eines erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffs kann dabei auch Tenside aufweisen, die im obengenannten Temperaturbereich einer pastöse oder klebrige Konsistenz aufweisen. Der Anteil derartige Tenside an der gesamten Hülle muß dabei jedoch so bemessen sein, daß die Hülle der erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffe insgesamt nicht pastös oder klebrig ist.

[0037] Die Hülle eines erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffs kann aus einer Schicht oder aus mehreren Schichten aufgebaut sein. Wenn die Hülle aus einer Schicht aufgebaut ist, so sollten die Hüllsubstanzen derart gewählt sein, daß die obengenannten Anforderungen im Hinblick auf die Klebrigkeit der äußeren Hülle erfüllt sind. Wenn jedoch beispielsweise die Hülle eines erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffs eine Klebrigkeit aufweist, die im Hinblick auf die vorliegende Erfindung nicht zum Ziel führt, so kann beispielsweise auf einer derartigen Schicht noch eine weitere Schicht aufgebracht werden, welche die Konsistenz der Hülle derart reguliert, daß die erfindungsgemäßen Anforderungen erfüllt sind. Im Hinblick auf die Zusammensetzung der einzelnen Schichten einer solchen, aus mehreren Schicht-

ten bestehenden Hülle ist es ausschließlich erforderlich, daß die Zusammensetzung der die Hülle bildenden Schichten insgesamt den obengenannten Anforderungen an die Inhaltsstoffe der Hülle genügt.

[0038] Ein erfindungsgemäßer Waschmittelzusatzstoff wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung dann als nicht-klebrig bezeichnet, wenn er bei einer Temperatur von mindestens etwa 20 °C bis etwa 40°C in einem handelsüblichen Big-Bag nach einer Lagerzeit von 1 Woche im wesentlichen rieselfähig bleibt, das heißt, daß der Big-Bag ohne Verklumpungen entleert werden kann.

[0039] Im Rahmen einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffe als Hüllsubstanz mindestens ein anionisches Tensid oder, sofern als mindestens ein anionisches Tensid ein Alkalisalz einer organischen Carbonsäure mit 1 bis 22 C-Atomen enthalten ist, ein Gemisch aus zwei oder mehr anionischen Tensiden.

[0040] Als anionische Tenside sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung grundsätzlich alle anionischen Tenside geeignet. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stammt mindestens ein als Hüllsubstanz eingesetztes anionisches Tensid aus der Gruppe der Sulfate oder Sulfonate.

[0041] Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₈₋₁₈-Alkylbenzolsulfonate, insbesondere C₁₂₋₁₆-Olefin sulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, in Betracht, wie man sie beispielsweise aus C₈₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von 2-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die 2-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkernoder Talgfettsäuren geeignet.

[0042] Weitere geeignete Anionentenside 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.

[0043] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₈-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise C₁₂-C₁₆-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbesten 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. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₄-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-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 Anionentenside.

[0044] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet.

[0045] Weitere in Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Anionentenside 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 C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0046] Wenn die erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffe als Hüllsubstanz ein Salz einer organischen Carbonsäure mit 1 bis 12 C-Atomen enthalten, so weist die Hüllsubstanz noch mindestens ein weiteres anionisches Tensid auf, das kein Salz einer organischen Carbonsäure mit 1 bis 12 C-Atomen ist. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt der Anteil an Salzen organischer Carbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen in der Hüllsubstanz der erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffe weniger als etwa 50 Gew.-%, insbesondere weniger als etwa 30 Gew.-%. Wenn die erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffe als Hüllsubstanz ein Salz einer organischen Carbonsäure mit 1 bis 12 C-Atomen enthalten, so liegt in der Hüllsubstanz vorzugsweise noch mindestens ein weiteres anionisches Tensid vor, das mindestens eine Sulfat- oder Sulfonatgruppe aufweist.

[0047] Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann ein erfindungsgemäßer Waschmittelzusatzstoff als Hüllsubstanz ein nichtionisches Tensid enthalten.

[0048] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 100 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen.

[0049] Wenn im Rahmen der vorliegenden Erfindung derartige nichtionische Tenside eingesetzt werden, so ist die Einsatzmenge solcher Tenside insbesondere von deren Konsistenz abhängig. Wenn beispielsweise alkoxylierter Alkohol eingesetzt werden, die eine flüssige oder pastöse Konsistenz aufweisen, so wird deren Einsatzmenge so bemessen, daß die oben genannten Anforderungen an die Hülle der erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffe im Hinblick auf die Klebrigkeit der Hülle erfüllt sind. Vorzugsweise beträgt der Anteil solcher nichtionischen Tenside an der Hülle insgesamt weniger als etwa 50 Gew.-%, beispielsweise weniger als etwa 20 Gew.-% oder weniger als etwa 10 Gew.-%. Wenn als nichtionische Tenside alkoxylierte Alkohole eingesetzt werden, deren Konsistenz amorph oder kristallin ist, so kann deren Anteil an der Hülle eines erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffs über den letztgenannten Werten liegen, beispielsweise bei bis zu etwa 100 Gew.-%.

[0050] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, wie sie im Rahmen der vorliegenden Erfindung entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nicht-ionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

[0051] Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel $RO(G)_z$, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen steht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

[0052] Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

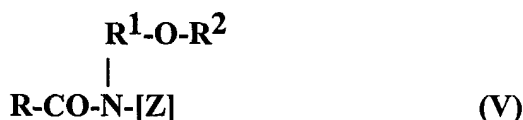
[0053] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0054] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (IV),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 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. 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.

[0055] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (V),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffa-

tomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[0056] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung **WO-A-95/07331** durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0057] In Abhängigkeit von der gewünschten Anwendung der erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffe kann das Gewichtsverhältnis von Hülle zu Kern in einem weiten Bereich variieren. Geeignet sind beispielsweise Verhältnisse von Hülle zu Kern von etwa 10:1 bis etwa 1:100 oder etwa 5:1 bis etwa 1:50. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sollte der Gewichtsanteil der Hülle am gesamten Waschmittelzusatzstoff etwa 1 bis etwa 30 Gew.-%, beispielsweise etwa 2 bis etwa 20 oder etwa 5 bis etwa 10 Gew.-% betragen.

[0058] Vorzugsweise handelt es sich bei den Hüllsubstanzen um wasserlösliche Verbindungen, welche weiter bevorzugt eine Wasserlöslichkeit bei 20 °C von mindestens 1 g/l, vorzugsweise mindestens 10 g/l und insbesondere mindestens etwa 100 g/l aufweisen

[0059] Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Hülle eines erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffs zusätzlich zu einem oder mehreren der obengenannten Verbindungen noch eine weitere Hüllsubstanz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr weiteren Hüllsubstanzen enthalten.

[0060] Vorzugsweise handelt es sich bei diesen weiteren Hüllsubstanzen um wasserlösliche Verbindungen, welche weiter bevorzugt eine Wasserlöslichkeit bei 20 °C von mindestens 1 g/l, vorzugsweise mindestens 50 g/l und insbesondere mindestens 100 g/l aufweisen und dabei vorteilhafterweise weitere, für die Gesamtrezeptur nützliche Eigenschaften aufweisen, beispielsweise die Komplexierung von Härtebildnern und Schwermetallionen. Alternativ kommen anstelle der wasserlöslichen grundsätzlich auch schmelzbare Verbindungen in Frage.

[0061] Die weiteren Hüllsubstanzen werden im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform insbesondere dann als Bestandteil der Hülle eines erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffs eingesetzt, wenn die Härte, Abriebfestigkeit oder Wasserlöslichkeit der Hülle auf einen bestimmten Wert eingestellt werden soll und sich dieser Wert mit den obengenannten Hüllsubstanzen nicht erzielen läßt.

[0062] In einer ersten Ausführungsform der Erfindung kann es sich bei diesen Stoffen um die **Salze anorganischer Mineralsäuren** handeln. Typische Beispiele sind die Alkaliund/oder Erdalkalisalze, Aluminium oder Zinksalze der Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Borsäure und Kieselsäure, wobei insbesondere die Alkalisulfat, Alkaliborate und -perborate, die verschiedenen Alkalisilicate ("Wassergläser") und Alkaliphosphate genannt werden sollen. Typische Beispiele sind Magnesiumsulfat-Heptahydrat oder Borax.

[0063] Ferner kommen auch die **Salze organischer Carbonsäuren** in Frage. Typische Beispiele sind die Alkaliund/oder Erdalkalisalze, Aluminium- oder Zinksalze von Monocarbonsäuren mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Natriumacetat.

[0064] Anstelle der Monocarbonsäuren können auch entsprechende C₂-C₆-Dicarbonsäuren eingesetzt werden, so daß als geeignete weitere Hüllsubstanzen in gleicher Weise wie oben auch die entsprechenden Salze der Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure und Adipinsäure in Frage kommen.

[0065] Schließlich können auch Salze hydroxyfunktionalisierter mehrwertiger Carbonsäuren eingesetzt werden, wie z.B. die oben genannten Salze von Äpfelsäure, Weinsäure und insbesondere Citronensäure. Hier ist ganz besonders der Einsatz von Alkalicitratat bevorzugt.

[0066] Als dritte Gruppe geeigneter weiterer Hüllsubstanzen seien die **wasserlöslichen Polymeren** genannt, bei denen es sich beispielsweise um Proteinhydrolysate, Polyamide, Polycarboxylate und Polyurethane handeln kann. Auch Harnstoff und Polyharnstoff sind geeignet. Weiterhin in Frage kommen Saccharide und Polysaccharide, wie z. B. Saccharose, Maltose oder Stärkehydrolysate. Besonders bevorzugt sind hierbei die Polycarboxylate, beispielsweise Copolymere von Acrylat-/Methacrylat, Copolymere von Acrylat-/Maleinat (z.B. Sokalan CP 5, Hersteller: BASF), oder Polyasparaginat.

[0067] Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Hülle eines erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffs als weitere Hüllsubstanz mindestens ein wasserlösliches Polymeres auf. Wasserlösliche Polymere eignen sich insbesondere dann als Bestandteil der Hülle eines erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffs, wenn Parameter wie Härte, Abriebfestigkeit oder Wasserlöslichkeit beeinflusst werden sollen. Der Anteil eines solchen wasserlöslichen Polymeren beträgt in Abhängigkeit von den gewünschten Eigenschaften der Hülle etwa 0 bis etwa 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Hüllsubstanz, insbesondere etwa 1 bis etwa 30 Gew.-%, beispielsweise etwa 5 bis etwa 25 Gew.-%.

Herstellverfahren

[0068] Die erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffe lassen sich nach Verfahren herstellen, die bereits für die Produktion von Waschmitteln bekannt sind. Grundsätzlich wird dabei zunächst das Entschäumerkorn durch Trocknung und gegebenenfalls Granulierung einer entsprechenden Emulsion bzw. Dispersion hergestellt, welches dann mit einer wäßrigen Lösung der Hüllsubstanz in Kontakt gebracht wird.

[0069] Dies geschieht vorzugsweise bei höheren Temperaturen, wobei sich die Hüllsubstanz auf dem Korn niederschlägt und es ganz wesentlich dabei einschließt. Verallgemeinert erfolgt die Herstellung der neuen Waschmittelzusatzstoffe also dergestalt, daß man zunächst eine wäßrige Emulsion oder Dispersion eines Entschäumers trocknet und auf dem sich dabei bildenden Korn aus einer wäßrigen Lösung oder Schmelze eine Hüllsubstanz niederschlägt, gegebenenfalls während das Wasser verdampft.

[0070] Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich mehrstufig, beispielsweise zweistufig, durchführen. Im letzteren Fall wird beispielsweise zunächst eine entsprechende Entschäumeremulsion bzw. -dispersion getrocknet und das getrocknete Pulver, bei dem es sich dann seinerseits auch um ein konventionelles Marktprodukt handeln kann, anschließend beschichtet.

[0071] Bei der Trockeneinrichtung, in welcher die Entschäumeremulsionen bzw. -dispersionen eingebracht, vorzugsweise versprüht werden, kann es sich um beliebige Trockenapparaturen handeln. In einer Verfahrensführung wird die Trocknung als **Sprühtrocknung** in einem Trockenturm durchgeführt. Dabei werden die vorzugsweise wäßrigen Emulsionen bzw. Dispersionen in bekannter Weise einem Trocknungsgasstrom in feinverteilter Form ausgesetzt. Es werden Entschäumerpulver erhalten, die dann in einem zweiten Schritt mit der erforderlichen Menge der Hüllsubstanzen in Form einer wäßrigen Lösung innig vermischt werden. Für diesen Vorgang sind Bauteile wie beispielsweise Schaufelmischer der Firma Lödige oder insbesondere Sprühmischer der Firma Schugi oder Fließbetteinrichtungen von Vorteil, bei denen man das Entschäumerpulver in der Mischkammer vorlegt und die wäßrigen Lösungen der Hüllstoffe aufdüst.

[0072] Eine besonders bevorzugte Möglichkeit besteht darin, die gegebenenfalls wäßrigen Entschäumervorprodukte einer **Wirbelschichtgranulierung** ("SKET"-Granulierung) zu unterwerfen. Hierunter ist eine Granulierung unter gleichzeitiger Trocknung zu verstehen, die vorzugsweise batchweise oder kontinuierlich erfolgt. Dabei können die Entschäumer sowohl in getrocknetem Zustand als auch als wäßrige Zubereitung eingesetzt werden. Die wäßrigen Lösungen oder Schmelzen der Hüllstoffe werden gleichzeitig oder nacheinander über eine oder mehrere Düsen in die Wirbelschicht mit trockenem Entschäumerpulver eingebracht. Vorzugsweise wird über eine Düse kontinuierlich Entschäumerpulver einblasen und über eine zweite Düse die Hüllstoffe dosiert. Dies entspricht einer kontinuierlichen fest/flüssig-Herstellung, setzt jedoch voraus, daß entsprechend getrocknetes Entschäumerpulver schon vorliegt.

[0073] Bevorzugt eingesetzte Wirbelschicht-Apparate besitzen Bodenplatten mit Abmessungen von 0,4 bis 5 m. Vorzugsweise wird die Granulierung bei Wirbelluftgeschwindigkeiten im Bereich von 1 bis 8 m/s durchgeführt. Der Austrag der Granulate aus der Wirbelschicht erfolgt vorzugsweise über eine Größenklassierung der Granulate. Die Klassierung kann beispielsweise mittels einer Siebvorrichtung oder durch einen entgegengeführten Luftstrom (Sichterluft) erfolgen, der so reguliert wird, daß erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus der Wirbelschicht entfernt und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden. Üblicherweise setzt sich die einströmende Luft aus der beheizten oder unbeheizten Sichterluft und der beheizten Bodenluft zusammen. Die Bodenlufttemperatur liegt dabei zwischen 80 und 400, vorzugsweise zwischen 90 und 350 °C. Vorteilhafterweise wird zu Beginn der Granulierung einer Startmasse, beispielsweise ein Entschäumergranulat aus einem früheren Versuchseinsatz, vorgelegt. In der Wirbelschicht verdampft das Wasser aus den Emulsionen bzw. Dispersionen, wobei angetrocknete bis getrocknete Keime entstehen, die mit weiteren Mengen Entschäumer umhüllt, granuliert und wiederum gleichzeitig getrocknet werden.

[0074] Im Rahmen einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die wäßrigen Emulsionen oder Dispersionen der Entschäumer separat in einem Sprühturm oder in einer Wirbelschicht getrocknet und in einem zweiten Schritt die wäßrigen Lösungen der Hüllsubstanzen auf das getrocknete Entschäumerpulver unter gleichzeitiger Trocknung und Granulierung in der Wirbelschicht aufbringt. Besonders geeignet ist hierbei das SKET-Verfahren z.B. der Firmen Glatt und Haase.

[0075] Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffe dadurch hergestellt, daß man die flüssigen, ca. 120 - 160 °C heißen Paraffingemische auf die pulverförmigen Trägermaterialien in einem Mischaggregat (z.B. der Fa. Lödige) aufdüst, und in einem zweiten Schritt eine wäßrige Silikonöl-Emulsion sowie die wäßrigen Lösungen der Hüllsubstanzen auf das Entschäumerpulver unter gleichzeitiger Trocknung und Granulierung in einer Wirbelschicht (SKET-Verfahren bzw. Fließbett) aufbringt.

[0076] Wie schon erläutert, kann man die wäßrigen Lösungen der Hüllsubstanzen auch zusammen mit den Entschäumervorprodukten einsetzen, dies kann jedoch dazu führen, daß ein Teil der Füllstoffe im Korn landet und die Umhüllung des Korns unvollständig ist. Dies kann in manchen Fällen durchaus für die beabsichtigte Wirkung ausreichen, es ist jedoch vorteilhafter, die wäßrigen Lösungen erst gegen Ende des Trocknungsprozesses der Granulierung

zuzuführen, um sicherzustellen, daß das Korn im wesentlichen vollständig beschichtet ist. In diesem Zusammenhang wird auf die Lehre der deutschen Patentanmeldungen **DE 4303211 A1** und **DE 4303176 A1** verwiesen, die ausdrücklich als Bestandteil der Offenbarung des vorliegenden Textes betrachtet wird. Im Sinne der Erfindung können auch Agglomerate eingesetzt werden, die durch Zusammenbacken der Granulate entstehen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0077] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffe als Entschäumer zur Herstellung von Waschmitteln, vorzugsweise als Entschäumer in Waschmitteln, die über einen hohen Gehalt an anionischen Tensiden verfügen und dabei in Form von Pulvern, Granulaten, Extrudaten in oder Tabletten vorliegen. Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch Waschmittel, die einen Gehalt an erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffen aufweisen.

[0078] Weitere bevorzugte Inhaltsstoffe solcher Waschmittel, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffe erhältlich sind, sind anorganische und organische Buildersubstanzen, wobei als anorganische Buildersubstanzen hauptsächlich Zeolithe, kristalline Schichtsilikate und amorphe Silicate mit Bildereigenschaften sowie - wo zulässig - auch Phosphate, beispielsweise Tripolyphosphate, zum Einsatz kommen. Die Buildersubstanzen sind vorzugsweise in den erfindungsgemäßen Waschmitteln in Mengen von etwa 10 bis etwa 60 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Waschmittel, enthalten. Sofern diese Verbindungen wasserlöslich sind, können sie beispielsweise auch als weiteren Hüllsubstanzen im obengenannten Sinne in den erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffen eingesetzt werden. Dies trifft gleichermaßen für die im folgenden beschriebenen Silicate, Dextrine, Polyacrylate und dergleichen zu.

[0079] Der als Waschmittel Bilder häufig eingesetzte kein kristalline, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Gemische, die zwei oder mehr Zeolithe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zeolith A, X, P oder Y enthalten. Von besonderem Interesse ist auch ein cokristallisiertes Natrium/Kalium-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.

[0080] 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.

[0081] Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für Phosphate und Zeolithe sind **kristalline, schichtförmige Natriumsilikate** der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP 0164514 A1** beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO 91/08171** beschrieben ist. Weitere geeignete Schichtsilicate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen **DE 2334899 A1**, **EP 0026529 A1** und **DE 3526405 A1** bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite. Geeignete Schichtsilicate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind z.B. solche der allgemeinen Formeln

$(\text{OH})_4\text{Si}_{8-y}\text{Al}_y(\text{Mg}_x\text{Al}_{4-x})\text{O}_{20}$ Montmorillonit

$(\text{OH})_4\text{Si}_{8-y}\text{Al}_y(\text{Mg}_{6-z}\text{Li}_z)\text{O}_{20}$ Hectorit

$(\text{OH})_4\text{Si}_{8-y}\text{Al}_y(\text{Mg}_{6-z}\text{Al}_z)\text{O}_{20}$ Saponit mit x = 0 bis 4, y = 0 bis 2, z = 0 bis 6. Zusätzlich kann in das Kristallgitter der Schichtsilicate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilicate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkalitionen, insbesondere Na⁺ 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 Schichtsilicate sind beispielsweise aus **US 3,966,629**, **US 4,062,647**, **EP 0026529 A1** und **EP 0028432 A1** bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilicate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind.

[0082] Zu den bevorzugten Buildersubstanzen gehören 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, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung,

Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung **DE 4400024 A1** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundingierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgen amorphe Silikate.

[0083] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten **Phosphate** als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate. Ihr Gehalt beträgt im allgemeinen nicht mehr als 25 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, daß insbesondere Tripolyphosphate schon in geringen Mengen bis maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, in Kombination mit anderen Buildersubstanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen.

[0084] 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.

[0085] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildernden pH-Wertes von Waschoder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0086] 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.

[0087] 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.-%.

[0088] 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.

[0089] 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/Acrylsäuresalze 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.

[0090] 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.

[0091] 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 Polyethylenglykolyterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

[0092] Weitere geeignete Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Waschmittel 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 in den erfindungsgemäßen Waschmitteln an Natriumcarbonat 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.-%.

[0093] Außer den genannten Inhaltsstoffen können die Mittel weitere bekannte, in Waschmitteln üblicherweise eingesetzte Zusatzstoffe, beispielsweise Salze von Polyphosphonsäuren, optische Aufheller, Enzyme, Enzymstabilisatoren, geringe Mengen an neutralen Füllsalzen sowie Färb- und Duftstoffe, Trübungsmittel oder Perglanzmittel enthalten.

[0094] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung.

[0095] Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% und insbesondere bis 30 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

[0096] Als **Bleichaktivatoren** können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische 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 Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen **DE 19616693 A1** und **DE 19616767 A1** bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung **EP 0525239 A1** beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Glucono-

lacton, 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.

[0097] Die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19616769 A1** bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung **DE 19616 770** sowie der internationalen Patentanmeldung **WO 95/14075** beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 4443177 A1** bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

[0098] Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften **EP 0446982 B1** und **EP 0453 003 B1** bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19529905 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19620267 A1** bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19536082 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 196 05 688** beschriebenen Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19620411 A1** bekannten Kobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Aminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 4416438 A1** beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Kobalt Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung **EP 0272030 A1** beschriebenen Kobalt Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung **EP 0693550 A1** bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift **EP 0392592 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift **EP 0443651 B1** oder den europäischen Patentanmeldungen **EP 0458397 A1**, **EP 0458398 A1**, **EP 0549271 A1**, **EP 0549272 A1**, **EP 0544490 A1** und **EP 0544519 A1** beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19613103 A1** und der internationalen Patentanmeldung **WO 95/27775** bekannt.

[0099] 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 das gesamte Mittel, eingesetzt.

[0100] Als **Enzyme** kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen, wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen, und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Upase-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.

[0101] 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.

[0102] 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 $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

[0103] 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.

[0104] 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-sulfostryldiphenyls, 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).

[0105] Als schmutzabweisende Polymere ("soil repellants") kommen solche Stoffe in Frage, die vorzugsweise Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglykolterephthalatgruppen enthalten, wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenglykolterephthalat im Bereich von 50:50 bis 90:10 liegen kann. Das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglykoleinheiten liegt insbesondere im Bereich von 750 bis 5000, d.h., der Ethoxylierungsgrad der polyethylenglykolgruppenhaltigen 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/Polyethylenglykolterephthalat von etwa 65:35 bis etwa 90:10, vorzugsweise von etwa 70:30 bis 80:20. Weiterhin bevorzugt sind solche Polymeren, die verknüpfende Polyethylenglykoleinheiten 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).

[0106] 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, Uliol und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, (α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl. 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.

[0107] Falls gewünscht können die erfindungsgemäßen Waschmittel noch **anorganische Salze** als Füll- bzw. Stilmittel enthalten, wie beispielsweise Natriumsulfat, welches vorzugsweise in Mengen von 0 bis 10, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf Mittel - enthalten ist.

Herstellung

[0108] Die unter Einsatz der erfindungsgemäßen Zusatzstoffe erhältlichen Waschmittel können in Form von Pulvern, Extrudaten, Granulaten oder Tabletten hergestellt bzw. eingesetzt werden. Zur Herstellung solcher Mittel sind die entsprechenden, aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, geeignet. Bevorzugt werden die Mittel dadurch hergestellt, daß verschiedene teilchenförmige Komponenten, die Waschmittelinhaltsstoffe enthalten, miteinander vermischt werden. Dabei können die teilchenförmigen Komponenten durch Sprühtrocknung, einfaches Mischen oder komplexe Granulationsverfahren, beispielsweise Wirbelschichtgranulation, hergestellt werden. Bevorzugt ist dabei insbesondere, daß mindestens eine tensidhaltige Komponente durch Wirbelschichtgranulation hergestellt wird. Weiter kann es insbesondere bevorzugt sein, wenn wäßrige Zubereitungen des Alkalisilicats und des Alkalicarbonats gemeinsam mit anderen Waschmittelinhaltsstoffen in einer Trockeneinrichtung versprüht werden, wobei gleichzeitig mit der Trocknung eine Granulation stattfinden kann. Bei der Trockeneinrichtung, in welche die wäßrige Zubereitung versprüht wird, kann es sich um beliebige Trockenapparaturen handeln.

[0109] In einer bevorzugten Verfahrensführung wird die Trocknung als **Sprühtrocknung** in einem Trockenturm durchgeführt. Dabei werden die wäßrigen Zubereitungen in bekannter Weise einem Trocknungsgasstrom in feinverteilter Form ausgesetzt. In Patentveröffentlichungen der Firma Henkel wird eine Ausführungsform der Sprühtrocknung mit überhitztem Wasserdampf beschrieben. Das dort offenbarte Arbeitsprinzip wird hiermit ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsoffenbarung gemacht. Verwiesen wird hier insbesondere auf die nachfolgenden Druckschriften: **DE 4030688 A1** sowie die weiterführenden Veröffentlichungen gemäß **DE 4204035 A1, DE 4204090 A1, DE 4206050 A1, DE 4206521 A1, DE 4206495 A1, DE 4208773 A1, DE 4209432 A1** und **DE 4234376 A1**. Dieses Verfahren wurde schon im Zusammenhang mit der Herstellung des Entschäumerkorn vorgestellt.

[0110] In einer anderen, insbesondere wenn Mittel hoher Schüttdichte erhalten werden sollen, bevorzugten Variante werden die Gemische anschließend einem Kompaktierungsschritt unterworfen, wobei weitere Inhaltsstoffe den Mitteln erst nach dem Kompaktierungsschritt zugemischt werden. Die Kompaktierung der Inhaltsstoffe findet in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in einem Preßagglomerationsverfahren statt. Der Preßagglomerationsvorgang, dem das feste Vorgemisch (getrocknetes Basiswaschmittel) unterworfen wird, kann dabei in verschiedenen Apparaten realisiert werden. Je nach dem Typ des verwendeten Agglomerators werden unterschiedliche Preßagglomerationsverfahren unterschieden. Die vier häufigsten und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Preßagglomerationsverfahren sind dabei die Extrusion, das Walzenpressen bzw. -kompaktieren, das Lochpressen (Pelletieren) und das Tablettieren, so daß im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Preßagglomerationsvorgänge Extrusions-, Walzenkompaktierungs-, Pelletierungs- oder Tablettierungsvorgänge sind. Allen Verfahren ist gemeinsam, daß das Vorgemisch unter Druck verdichtet und plastifiziert wird und die einzelnen Partikel unter Verringerung der Porosität aneinandergedrückt werden und aneinander haften. Bei allen Verfahren (bei der Tablettierung mit Einschränkungen) lassen sich die Werkzeuge dabei auf höhere Temperaturen aufheizen oder zur Abführung der durch Scherkräfte entstehenden Wärme kühlen. In allen Verfahren kann als Hilfsmittel zur Verdichtung ein oder mehrere Bindemittel eingesetzt werden. Dabei soll jedoch klargestellt sein, daß an sich immer auch der Einsatz von mehreren, verschiedenen Bindemitteln und Mischungen aus verschiedenen Bindemitteln möglich ist. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Bindemittel eingesetzt, daß bei Temperaturen bis maximal 130 °C, vorzugsweise bis maximal 100 °C und insbesondere bis 90 °C bereits vollständig als Schmelze vorliegt. Das Bindemittel muß also je nach Verfahren und Verfahrensbedingungen ausgewählt werden oder die Verfahrensbedingungen, insbesondere die Verfahrenstemperatur, müssen - falls ein bestimmtes Bindemittel gewünscht wird - an das Bindemittel angepaßt werden. Der eigentliche Verdichtungsprozeß erfolgt dabei vorzugsweise bei Verarbeitungstemperaturen, die zumindest im Verdichtungsschritt mindestens der Temperatur des Erweichungspunkts, wenn nicht sogar der Temperatur des Schmelzpunkts des Bindemittels entsprechen.

[0111] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt die Verfahrenstemperatur signifikant über dem Schmelzpunkt bzw. oberhalb der Temperatur, bei der das Bindemittel als Schmelze vorliegt. Insbesondere ist es aber bevorzugt, daß die Verfahrenstemperatur im Verdichtungsschritt nicht mehr als 20 °C über der Schmelztemperatur bzw. der oberen Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegt. Zwar ist es technisch durchaus möglich, auch noch höhere Temperaturen einzustellen; es hat sich aber gezeigt, daß eine Temperaturdifferenz zur Schmelztemperatur bzw. zur Erweichungstemperatur des Bindemittels von 20 °C im allgemeinen durchaus ausreichend ist und noch höhere Temperaturen keine zusätzlichen Vorteile bewirken. Deshalb ist es - insbesondere auch aus energetischen Gründen - besonders bevorzugt, zwar oberhalb, jedoch so nah wie möglich am Schmelzpunkt bzw. an der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zu arbeiten. Eine derartige Temperaturführung besitzt den weiteren Vorteil, daß auch thermisch empfindliche Rohstoffe, beispielsweise Peroxybleichmittel wie Perborat und/oder Percarbonat, aber auch Enzyme, zunehmend ohne gravierende Aktivsubstanzverluste verarbeitet werden können. Die Möglichkeit der genauen Temperatursteuerung des Binders insbesondere im entscheidenden Schritt der Verdichtung, also zwischen der Vermischung/Homogenisierung des Vorgemisches und der Formgebung, erlaubt eine energetisch sehr günstige und für die temperaturempfindlichen Bestandteile des Vorgemisches extrem schonende Verfahrensfüh-

rung, da das Vorgemisch nur für kurze Zeit den höheren Temperaturen ausgesetzt ist.

[0112] In bevorzugten Preßagglomerationsverfahren weisen die Arbeitswerkzeuge des Preßagglomerators (die Schnecke(n) des Extruders, die Walze(n) des Walzenkompaktors sowie die Preßwalze(n) der Pelletpresse) eine Temperatur von maximal 150 °C, vorzugsweise maximal 100 °C und insbesondere maximal 75 °C auf und die Verfahrenstemperatur liegt bei 30 °C und insbesondere maximal 20 °C oberhalb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels. Vorzugsweise beträgt die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der Preßagglomeratoren maximal 2 Minuten und liegt insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute.

[0113] Bevorzugte **Bindemittel**, die allein oder in Mischung mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden können, sind Polyethylenglykole, 1,2-Polypropylenglykole sowie modifizierte Polyethylenglykole und Polypropylenglykole. Zu den modifizierten Polyalkylenglykolen zählen insbesondere die Sulfate und/oder die Disulfate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 12 000 und insbesondere zwischen 1 000 und 4 000. Eine weitere Gruppe besteht aus Mono- und/oder Disuccinaten der Polyalkylenglykole, welche wiederum relative Molekülmassen zwischen 600 und 6 000, vorzugsweise zwischen 1 000 und 4 000 aufweisen. Für eine genauere Beschreibung der modifizierten Polyalkylenglykolether wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung **WO 93/02176** verwiesen. Im Rahmen dieser Erfindung zählen zu Polyethylenglykolen solche Polymere, bei deren Herstellung neben Ethylenglykol ebenso C₃-C₅-Glykole sowie Glycerin und Mischungen aus diesen als Startmoleküle eingesetzt werden. Ferner werden auch ethoxylierte Derivate wie Trimethylolpropan mit 5 bis 30 EO umfaßt. Die vorzugsweise eingesetzten Polyethylenglykole können eine lineare oder verzweigte Struktur aufweisen, wobei insbesondere lineare Polyethylenglykole bevorzugt sind. Zu den insbesondere bevorzugten Polyethylenglykolen gehören solche mit relativen Molekülmassen zwischen 2 000 und 12 000, vorteilhafterweise um 4 000, wobei Polyethylenglykole mit relativen Molekülmassen unterhalb 3 500 und oberhalb 5 000 insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4 000 eingesetzt werden können und derartige Kombinationen vorteilhafterweise zu mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der Polyethylenglykole, Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 3 500 und 5 000 aufweisen. Als Bindemittel können jedoch auch Polyethylenglykole eingesetzt werden, welche an sich bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in flüssigem Stand vorliegen; hier ist vor allem von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 200, 400 und 600 die Rede. Allerdings sollten diese an sich flüssigen Polyethylenglykole nur in einer Mischung mit mindestens einem weiteren Bindemittel eingesetzt werden, wobei diese Mischung wieder den erfindungsgemäßen Anforderungen genügen muß, also einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt von mindestens oberhalb 45 °C aufweisen muß. Ebenso eignen sich als Bindemittel niedermolekulare Polyvinylpyrrolidone und Derivate von diesen mit relativen Molekülmassen bis maximal 30 000. Bevorzugt sind hierbei relative Molekülmassenbereiche zwischen 3 000 und 30 000, beispielsweise um 10 000. Polyvinylpyrrolidone werden vorzugsweise nicht als alleinige Bindemittel, sondern in Kombination mit anderen, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen, eingesetzt.

[0114] Das verdichtete Gut weist direkt nach dem Austritt aus dem Herstellungsapparat vorzugsweise Temperaturen nicht oberhalb von 90 °C auf, wobei Temperaturen zwischen 35 und 85 °C besonders bevorzugt sind. Es hat sich herausgestellt, daß Austrittstemperaturen - vor allem im Extrusionsverfahren von 40 bis 80 °C, beispielsweise bis 70 °C, besonders vorteilhaft sind.

[0115] In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Waschmittel mittels einer **Extrusion** hergestellt, wie sie beispielsweise in dem europäischen Patent **EP 0486592 B1** oder den internationalen Patentanmeldungen **WO 93/02176** und **WO 94/09111** bzw. **WO 98/12299** beschrieben werden. Dabei wird ein festes Vorgemisch unter Druck strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmbare Granulatdimension zugeschnitten. Das homogene und feste Vorgemisch enthält ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel, welches bewirkt, daß das Vorgemisch unter dem Druck bzw. unter dem Eintrag spezifischer Arbeit plastisch erweicht und extrudierbar wird. Bevorzugte Plastifizier- und/oder Gleitmittel sind Tenside und/oder Polymere. Zur Erläuterung des eigentlichen Extrusionsverfahrens wird hiermit ausdrücklich auf die obengenannten Patente und Patentanmeldungen verwiesen. Vorzugsweise wird dabei das Vorgemisch vorzugsweise einem Planetwalzenextruder oder einem 2-Wellen-Extruder bzw. 2-Schnecken-Extruder mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch unter Druck, der vorzugsweise mindestens 25 bar beträgt, bei extrem hohen Durchsätzen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Apparat aber auch darunter liegen kann, verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu etwa kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser der Lochdüsenplatte und die Strangsnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. So gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorherbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Gra-

nulaten im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis der abgeschlagenen primären Granulate liegt dabei vorzugsweise im Bereich von etwa 1 : 1 bis etwa 3 : 1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen: dabei werden am Rohextrudat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige Extrudatkörner erhalten werden können. Falls gewünscht können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mitverwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten erfolgen. Dabei ist darauf zu achten, daß in dieser Stufe nur geringe Mengen an Feinkornanteil entstehen. Eine Trocknung, welche in den obengenannten Dokumenten des Standes der Technik als bevorzugte Ausführungsform beschrieben wird, ist anschließend möglich, aber nicht zwingend erforderlich. Es kann gerade bevorzugt sein, nach dem Kompaktierungsschritt keine Trocknung mehr durchzuführen. Alternativ können Extrusionen/Verpressungen auch in Niedrigdruckextrudern, in der Kahl-Presse (Fa. Amandus Kahl) oder im Bextruder der Fa. Bepex durchgeführt werden. Bevorzugt ist die Temperaturführung im Übergangsbereich der Schnecke, des Vorverteilers und der Düsenplatte derart gestaltet, daß die Schmelztemperatur des Bindemittels bzw. die obere Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zumindest erreicht, vorzugsweise aber überschritten wird. Dabei liegt die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der Extrusion vorzugsweise unterhalb von 2 Minuten und insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute.

[0116] Die erfindungsgemäßen Waschmittel können auch mittels einer **Walzenkompaktierung** hergestellt werden. Hierbei wird das Vorgemisch gezielt zwischen zwei glatte oder mit Vertiefungen von definierter Form versehene Walzen eingebracht und zwischen den beiden Walzen unter Druck zu einem blattförmigen Kompaktat, der sogenannten Schülpe, ausgewalzt. Die Walzen üben auf das Vorgemisch einen hohen Liniendruck aus und können je nach Bedarf zusätzlich geheizt bzw. gekühlt werden. Bei der Verwendung von Glatzwalzen erhält man glatte, unstrukturierte Schülpenbänder, während durch die Verwendung strukturierter Walzen entsprechend strukturierte Schülpen erzeugt werden können, in denen beispielsweise bestimmte Formen der späteren Waschmittelteilchen vorgegeben werden können. Das Schülpenband wird nachfolgend durch einen Abschlag und Zerkleinerungsvorgang in kleinere Stücke gebrochen und kann auf diese Weise zu Granulatkörnern verarbeitet werden, die durch weitere an sich bekannte Oberflächenbehandlungsverfahren veredelt, insbesondere in annähernd kugelförmige Gestalt gebracht werden können. Auch bei der Walzenkompaktierung liegt die Temperatur der pressenden Werkzeuge, also der Walzen, bevorzugt bei maximal 150 °C, vorzugsweise bei maximal 100 °C und insbesondere bei maximal 75 °C.

[0117] Besonders bevorzugte Herstellungsverfahren arbeiten bei der Walzenkompaktierung mit Verfahrenstemperaturen, die 10 °C, insbesondere maximal 5 °C oberhalb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegen. Hierbei ist es weiter bevorzugt, daß die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der glatten oder mit Vertiefungen von definierter Form versehenen Walzen maximal 2 Minuten beträgt und insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute liegt.

[0118] Das erfindungsgemäße Waschmittel kann auch mittels einer **Pelletierung** hergestellt werden. Hierbei wird das Vorgemisch auf eine perforierte Fläche aufgebracht und mittels eines druckgebenden Körpers unter Plastifizierung durch die Löcher gedrückt. Bei üblichen Ausführungsformen von Pelletpressen wird das Vorgemisch unter Druck verdichtet, plastifiziert, mittels einer rotierenden Walze in Form feiner Stränge durch eine perforierte Fläche gedrückt und schließlich mit einer Abschlagvorrichtung zu Granulatkörnern zerkleinert. Hierbei sind die unterschiedlichsten Ausgestaltungen von Druckwalze und perforierter Matrize denkbar. So finden beispielsweise flache perforierte Teller ebenso Anwendung wie konkave oder konvexe Ringmatrizen, durch die das Material mittels einer oder mehrerer Druckwalzen hindurchgepreßt wird. Die Preßrollen können bei den Tellergeräten auch konisch geformt sein, in den ringförmigen Geräten können Matrizen und Preßrolle(n) gleichläufigen oder gegenläufigen Drehsinn besitzen.

[0119] Ein zur Durchführung des Verfahrens geeigneter Apparat wird beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift **DE 3816842 A1** beschrieben. Die in dieser Schrift offenbarte Ringmatrizenpresse besteht aus einer rotierenden, von Preßkanälen durchsetzten Ringmatrize und wenigstens einer mit deren Innenfläche in Wirkverbindung stehenden Preßrolle, die das dem Matrizenraum zugeführte Material durch die Preßkanäle in einen Materialaustrag preßt. Hierbei sind Ringmatrize und Preßrolle(n) gleichsinnig antreibbar, wodurch eine verringerte Scherbelastung und damit geringere Temperaturerhöhung des Vorgemischs realisierbar ist. Selbstverständlich kann aber auch bei der Pelletierung mit heiz- oder kühlbaren Walzen gearbeitet werden, um eine gewünschte Temperatur des Vorgemischs einzustellen. Auch bei der Pelletierung liegt die Temperatur der pressenden Werkzeuge, also der Druckwalzen oder Preßrollen, bevorzugt bei maximal 150 °C, vorzugsweise bei maximal 100 °C und insbesondere bei maximal 75 °C. Besonders bevorzugte Herstellungsverfahren arbeiten bei der Walzenkompaktierung mit Verfahrenstemperaturen, die 10 °C, insbesondere maximal 5 °C oberhalb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegen.

[0120] Ein weiteres Preßagglomerationsverfahren, das zur Herstellung der erfindungsgemäßen Waschmittel eingesetzt werden kann, ist die **Tablettierung**. Aufgrund der Größe der hergestellten Formkörper kann es bei der Tablettierung sinnvoll sein, zusätzlich zum oben beschriebenen Bindemittel übliche Desintegrationshilfsmittel, beispielsweise Cellulose und ihre Derivate, insbesondere in vergrößerter Form, oder quervernetztes PVP zuzusetzen, welche die

Desintegration der Preßlänge in der Waschflotte erleichtern. 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 Nach-

behandlung 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.

[0121] 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. Blauweiße oder grün-weiße oder blau-grün-weiße Tabletten sind dabei besonders bevorzugt. Waschmitteltabletten beinhalten im allgemeinen ein Sprengmittel, welches die schnelle Auflösung der Tablette bzw. den schnellen Zerfall der Tablette in der wäßrigen Flotte bewirken soll. In diesem Zusammenhang wird ausdrücklich auf den Inhalt der deutschen Patentanmeldungen **DE 19709991 A1** und **DE 19710254 A1** verwiesen, in welchen bevorzugte Sprengmittelgranulate auf Cellulose-Basis beschrieben werden.

[0122] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch Waschmittel, mindestens enthaltend einen erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoff oder einen nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Waschmittelzusatzstoff.

[0123] Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffen als Entschäumer zur Herstellung von Waschmitteln.

[0124] Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffen oder von nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Waschmittelzusatzstoffen zur Herstellung von Waschmitteln in Form von Pulvern, Granulaten, Extrudaten, Agglomeraten oder Tabletten.

[0125] Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Herstellbeispiel H1

Entschäumer H1

[0126] 10.000 kg eines wäßrigen Slurries bestehend aus 0,75 Gew.-% Sokalan CP 5 (Acrylat/Maleinat-Copolymer), 0,5 Gew.-% Wasserglas, 1,75 Gew.-% Celluloseether, 1,0 Gew.-% Natriumsulfat, 35,5 Gew.-% Natriumcarbonat, 1,1 Gew.-% Ethylendiaminbisstearat, 6,6 Gew.-% einer Petrolatumwachs-Mischung bestehend aus Paraffin-hydriert, Weichparaffin und Paraffinwachs mit einem Ölgehalt 20 - 25 % und einem Erweichungspunkt von ERP 35-55 °C, 1,3 Gew.-% eines mikrokristallinen Paraffins mit einem Erweichungspunkt von ERP 125-130 °C und 1,5 % Silikonöl wurde unter ständigem Homogenisieren unter einem Druck von 40 bar in einem Sprühturm zerstäubt und mittels heißer, im Gegenstrom geführter Verbrennungsgase (Temperatur im Ringkanal 250 °C, im Turmaustritt 98 °C) getrocknet.

Coaten des Entschäumer H2 (aus H 1) mit Tensid (erfindungsgemäß)

[0127] In eine Wirbelschichtapparatur (SKET-Anlage) mit einem kreisrunden Wirbelschichtboden, durch den Trocknungsluft mit ca. 20.000 m³ Luft/h mit einer Temperatur von 140° C strömte, wurden pro Stunde kontinuierlich 1.000 kg des hergestellten pulverförmigen Entschäumers über eine Feststoffdosierung eingespeist und auf diesen pulverförmigen Entschäumer kontinuierlich 150 kg pro Stunde einer wäßrigen, 30 %-igen C 12/14-Fettalkoholsulfatpaste über eine zweite Düse aufgedüst. Die Temperatur in der Wirbelschicht über dem Wirbelschichtboden betrug 75° C, die Abluft 70 °C. Das erhaltene Granulat mit < 2 % Wasser hatte ein Schüttgewicht von 600 g/l und eine Kornverteilung, bei der 95 Gew.-% der Teilchen einen mittleren Durchmesser unterhalb von 1,5 mm und 90 Gew.-% der Teilchen einen mittleren Durchmesser von > 0,2 mm aufwiesen. Das Produkt zeigte hinsichtlich der Optik seines Kornes eine typische Granulat-Struktur mit einer sehr guten Rieselfähigkeit und hatte praktisch keinerlei Staubanteile.

Anwendungstechnische Prüfungen.**[0128]**

a) Das erfindungsgemäße Entschäumergranulat H 2 sowie der Entschäumer H 1 wurden mit 5 Gew.-% in eine Waschmittelrezeptur eingesetzt. Mit diesen Waschmittel-Produkten wurden direkt nach ihrer Herstellung in einer Waschmaschine (Miele W 918) 3,5 kg Standard-Wäsche in einem Vollwaschgang bei 30 °C und 90 °C gewaschen (Beispiel 1 und 2 bzw. Vergleichsbeispiele 1 und 2).

b) Die Waschmittel-Produkte mit Entschäumergranulat H 2 sowie der Entschäumer H 1 wurden darüber hinaus mehrere Wochen bei 40 °C gelagert und nach jeder Woche wie bei a) auf ihre entschäumende Wirkung geprüft.

[0129] Während des Waschganges wurde die Schaumhöhe kontinuierlich in der Trommel bestimmt und aufgezeichnet. Hierbei bedeutet:

- (1) = sehr wenig Schaum,
- (2) = akzeptabler Schaum,
- (3) = gerade noch akzeptable Schaummengende,
- (4) = halbe Trommel mit Schaum gefüllt,
- (5) = gesamte Trommel mit Schaum gefüllt,
- (6) = Maschine schäumt über.

Die Ergebnisse der Waschversuche sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Testrezeptur für Entschäumer und Waschversuche (Angaben in Gew.-%, Wasser ad 100 %)				
Zusammensetzung	1	2	V1	V2
Dodecylbenzolsulfonat-Natriumsalz	7,2	7,2	7,2	7,2
C _{12/18} -Kokosfettalkohol+7EO	6,2	6,2	6,2	6,2
Palmkernfettsäure-Natriumsalz	1,3	1,3	1,3	1,3
Natriumcarbonat	8,3	8,3	8,3	8,3
Natriumsulfat	22,2	22,2	22,2	22,2
Natriumsilicat	2,0	2,0	2,0	2,0
Natriumpercarbonat	12,0	12,0	12,0	12,0
Zeolith A	24,0	24,0	24,0	24,0
TAED	4,3	4,3	4,3	4,3
Entschäumergranulat H 2 (erfindungsgemäß)	3,0	3,0	-	-
Entschäumerpulver H 1 (zum Vergleich)	-	-	3,0	3,0
Lagerung bei 40 °C				
Anzahl der Wochen, nach denen geprüft wurde	0	8	0	4
Schaumnoten				
Waschversuch bei 30 °C	2	2	2	6
Waschversuch bei 90 °C	2	2	2	6

Herstellbeispiel V 3 (Vergleichsbeispiel).

[0130] In eine Wirbelschichtapparatur (SKET-Anlage) mit einem kreisrunden Wirbelschichtboden, durch den Trock-

nungsluft mit ca. 20.000 m³ Luft/h mit einer Temperatur von 140° C strömte, wurden pro Stunde kontinuierlich 1.000 kg des hergestellten pulverförmigen Entschäumers H1 über eine Feststoffdosierung eingespeist und auf diesen pulverförmigen Entschäumer kontinuierlich 100 kg pro Stunde einer wäßrigen, 56 %-igen Natriumsulfat-Lösung über eine zweite Düse aufgedüst. Die Temperatur in der Wirbelschicht über dem Wirbelschichtboden betrug 95° C, die Abluft 80 °C. Das erhaltene Produkt war hinsichtlich seiner Kornstruktur im Vergleich zu dem eingesetzten Entschäumer H 1 wenig verändert, d.h. das gecoatete Produkt zeigte nicht eine Granulat- sondern vielmehr eine Pulverstruktur.

[0131] Die gecoateten Entschäumer H 2 (erfindungsgemäß) und V 3 wurden 1 Stunde in einer Rüttelmaschine Turbula, Maschine T 2 C der Fa. Willy A. Bachhofen AG CH-4005 Basel gerüttelt und anschließend der Feinanteil bestimmt. Der Feinanteil (Partikel mit <0,1 mm) lag bei dem Entschäumer H 2 bei 0 Gew.-%, bei dem Entschäumer V 3 bei 4 Gew.-%.

Patentansprüche

1. Waschmittelzusatzstoffe in fester Form, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie aus einer entschäumenden Verbindungen als Kern und einer Hülle bestehen, wobei die Hülle als Hüllsubstanz mindestens ein anionisches Tensid oder, sofern als mindestens ein anionisches Tensid ein Alkalisalz einer organischen Carbonsäure mit 1 bis 22 C-Atomen enthalten ist, ein Gemisch aus zwei oder mehr anionischen Tensiden, oder mindestens ein nichtionisches Tensid oder mindestens ein zwitterionisches Tensid oder ein Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Tenside enthält.
2. Waschmittelzusatzstoffe nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als entschäumende Verbindung eine wachsartige Verbindung und/oder eine Silikonverbindung enthalten.
3. Waschmittelzusatzstoffe nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Entschäumer mindestens eine wachsartige Verbindung auf Paraffinbasis enthalten.
4. Waschmittelzusatzstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Entschäumer mindestens eine wachsartige Verbindung auf Basis hydrierter oder partiell hydrierter Paraffine enthalten.
5. Waschmittelzusatzstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Entschäumer mindestens eine wachsartige Verbindung aus der Gruppe der Ketone, Dialkylether, Fettalkohole, Fettsäuren, Fettalkylester, Dialkylcarbonatester, Fettsäureethylenglykolester, Hydroxystearinsäureester enthalten.
6. Waschmittelzusatzstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Entschäumer mindestens eine wachsartige Verbindung auf Basis von Amidwachsen enthalten.
7. Waschmittelzusatzstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Entschäumer mindestens eine wachsartige Verbindung auf Basis von Bisstearylethylenamid enthalten.
8. Waschmittelzusatzstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Entschäumer mindestens eine wachsartige Verbindung und eine entschäumende Silikonverbindung enthalten.
9. Waschmittelzusatzstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Hülle bei 20 °C eine Wasserlöslichkeit von wenigstens 1 g/l aufweist.
10. Verfahren zur Herstellung von Waschmittelzusatzstoffen in fester Form, **dadurch gekennzeichnet, daß** man zunächst eine wäßrige Emulsion oder Dispersion eines Entschäumers trocknet und auf dem sich dabei bildenden Korn aus einer wäßrigen Lösung oder Schmelze eine Hüllsubstanz nach Anspruch 1 niederschlägt, während das Wasser verdampft.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die wäßrigen Emulsionen oder Dispersionen der Entschäumer einer Sprühtrocknung unterwirft, die resultierenden Pulver mit den wäßrigen Lösungen oder Schmelzen der Hüllsubstanzen innig vermischt und gegebenenfalls das Wasser dabei entfernt.
12. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** man Entschäumerpulver und wäßrigen Lösungen oder Schmelzen der Hüllsubstanzen einer gleichzeitigen Trocknung und Granulierung in der Wirbelschicht unter-

wirft.

13. Waschmittel, mindestens enthaltend einen Waschmittelzusatzstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder einen nach einem der Ansprüche 10 bis 12 hergestellten Waschmittelzusatzstoff.

14. Verwendung von Waschmittelzusatzstoffen nach einem der Ansprüche 1 bis 13 als Entschäumer zur Herstellung von Waschmitteln.

15. Verwendung von Waschmittelzusatzstoffen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder von nach einem der Ansprüche 10 bis 12 hergestellten Waschmittelzusatzstoff zur Herstellung von Waschmitteln in Form von Pulvern, Granulaten, Extrudaten, Agglomeraten oder Tabletten.