

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 253 193 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
30.10.2002 Patentblatt 2002/44

(51) Int Cl.7: **C11D 17/00**, C11D 11/00,
C11D 1/825, C11D 1/83,
C11D 1/94
// C11D1/72

(21) Anmeldenummer: **02008533.8**

(22) Anmeldetag: **16.04.2002**

(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: **25.04.2001 DE 10120263**

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

(72) Erfinder:
• **Behler, Ansgar, Dr.
46240 Bottrop (DE)**
• **Schmid, Karl-Heinz, Dr.
40822 Mettmann (DE)**
• **Stanislawski, Detlev
40822 Mettmann (DE)**
• **Syldath, Andreas, Dr.
40789 Monheim (DE)**
• **Weuthen, Manfred, Dr.
40764 Langenfeld (DE)**

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

(57) Vorgeschlagen werden Tensidgemische in fester Form, die einen Kern und eine Hülle aufweisen, wobei der Kern mindestens ein nichtionisches Tensid enthält.

EP 1 253 193 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft das Gebiet der Waschmittel, insbesondere neue beschichtete Tensidzusammensetzungen für den Einsatz in Waschmitteln, insbesondere in Waschmittelkompaktaten.

Stand der Technik

[0002] Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten üblicherweise ein Gemisch verschiedener Tenside, wobei in der Regel in einem solchen Tensidgemisch ein Anteil an nichtionischen Tensiden vorliegt. Solche nichtionischen Tenside liegen in der Regel als Flüssigkeiten mit unterschiedlich hoher Viskosität oder als Feststoffe vor. Mit wenigen Ausnahmen weisen die letztgenannten festen nichtionischen Tenside üblicherweise eine klebrige Oberfläche auf.

[0003] Aufgrund dieser Tatsachen waren das Einbringen nichtionischer Tenside in wasch- oder reinigungsaktive Zubereitungen bislang mit verschiedenen Problemen behaftet. Zur Herstellung üblicher pulverförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel wurden die nichtionischen Tenside in der Regel im Rahmen des Sprühtrocknungsverfahrens im Sprühturm auf das Sprühturmpulver aufgedüst. Alternativ dazu konnte der Auftrag nichtionischer Tenside auf ein Waschmittelpulver auch durch andere, üblicherweise zum Auftrag flüssiger Verbindungen auf Feststoffe benutzte Verfahren, beispielsweise durch eine Bedüsung im Fließbett, vorgenommen werden.

[0004] Diese Vorgehensweise ist jedoch aus verschiedenen Gründen nachteilig. So muß beispielsweise das entsprechende nichtionische Tensid oder ein Gemisch aus zwei oder mehr nichtionischen Tensiden immer in flüssiger Form vorliegen. Dies ist insbesondere bei nichtionischen Tensiden mit höherem Molekulargewicht damit verbunden, daß eine entsprechende Lösung des nichtionischen Tensids hergestellt werden muß, bevor es im Rahmen eines der beschriebenen Verfahren auf ein Pulver aufgebracht werden kann. Darüber hinaus ist die Handhabung der nichtionischen Tenside im Hinblick auf eine rationelle Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln umständlich.

[0005] Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren und die dadurch erhältliche Produkte weisen darüber hinaus noch weitere Nachteile auf.

[0006] So werden beispielsweise häufig vom Verbraucher Wasch- oder Reinigungsmittelkompaktate verlangt, die üblicherweise in Extrudat-, Granulat- oder Tablettenform vorliegen sollen. Werden solche Kompaktate jedoch aus den obengenannten Pulvern hergestellt, so sind die darin enthaltenen nichtionischen Tenside nicht ortsfest in das Kompaktat eingebunden sondern neigen zur Migration. Dabei wandern die nichtionischen Tenside beispielsweise an die Oberflächen der Kompaktate. Solche oberflächlich nichtionische Tenside enthaltenden Kompaktate neigen jedoch zum Verbacken. Dies wirkt sich jedoch besonders nachteilig auf die Zerfallsgeschwindigkeit von Kompaktaten aus, die derartige migrierende nichtionischen Tenside enthalten.

[0007] Außerdem können derartige oberflächlich in den Kompaktaten vorliegende nichtionischer Tenside ein entsprechendes Verpackungsmaterial für die Kompaktate durchdringen, was zu unschönen Flecken auf dem Verpackungsmaterial führen kann. Darüber hinaus sind derartige nichtionische Tenside dauerhaft dem Kompaktat entzogen, wodurch die Wasch- oder Reinigungskraft verringert wird.

[0008] Verschiedentlich wurden gemäß dem Stand der Technik auch Versuche unternommen, oberflächenklebrige Tensidzusammensetzungen durch Bestäuben mit anorganischen Salzen zu entkleben. Problematisch wirkt sich bei derartigen Verfahren jedoch aus, daß die Abriebfestigkeit derartiger bestäubter Granulate zu wünschen übrigläßt, wodurch sich nach Lagerung und Transport derartiger Tensidzusammensetzungen häufig ein unerwünschter Feinstaub bildet.

[0009] Es bestand daher ein Bedürfnis nach Tensidzusammensetzungen, welche die obengenannten Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Tensidzusammensetzungen nicht aufweisen. Insbesondere bestand ein Bedürfnis nach wie Zusammensetzungen, die ein nichtionisches Tensid oder ein Gemisch aus zwei oder mehr nichtionischen Tensiden enthalten, wobei sich derartige Zusammensetzungen zum Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere in wasch- oder Reinigungsmittel Kompaktaten eignen und derartige Kompaktate die obengenannten, aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile nicht aufweisen. Darüber hinaus bestand ein Bedürfnis nach Tensidzusammensetzungen, die mindestens ein nichtionisches Tensid oder ein Gemisch aus zwei oder mehr nichtionischen Tensiden enthalten, wobei eine derartige Tensidzusammensetzung sich zum Einsatz in unterschiedlichsten Wasch- oder Reinigungsmitteln eignet und in Pulverform vorliegt, wobei das Pulver frei fließend ist und auch bei ungünstigen Lagerbedingungen nicht zum Verbacken neigt.

[0010] Der vorliegenden Erfindung liegt damit die Aufgabe zugrunde, derartige Tensidzusammensetzungen zur Verfügung zu stellen.

[0011] Die der Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben werden durch eine Zusammensetzung sowie ein Verfahren zu deren Herstellung gelöst, wie sie im Rahmen des nachfolgenden Textes beschrieben sind.

Beschreibung der Erfindung

[0012] Gegenstand der Erfindung sind daher Tensidgemische in fester Form, die einen Kern und eine Hülle aufweisen, wobei der Kern mindestens ein nichtionisches Tensid und die Hülle als Hüllsubstanz mindestens ein anionisches Tensid oder mindestens ein nicht im Kern enthaltenes nichtionisches Tensid oder mindestens ein zwitterionisches Tensid oder ein Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Tenside enthält.

Nichtionische Tenside

[0013] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 50, insbesondere 2 bis etwa 30 oder 3 bis etwa 15 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. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, sowie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Kokosalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0014] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nicht-ionischen Tensiden als Bestandteil des Kerns der erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen 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.

[0015] 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.

[0016] Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

[0017] Die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen können bevorzugt Alkylpolyglycoside enthalten, wobei Gehalte der Tensidzusammensetzungen an APG über 0,2 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Tensidzusammensetzung, bevorzugt sind. Erfindungsgemäß geeignete Tensidzusammensetzungen enthalten APG in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 3 Gew.-%.

[0018] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N, N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Bestandteil der erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen geeignet. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die Menge der in einer erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzung enthaltenen ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

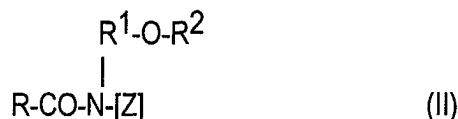
[0019] Weitere geeignete nichtionische Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ 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.

[0020] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen 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.

[0021] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxysubstituierten Verbindungen können dann beispielsweise 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.

[0022] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind als Kern der erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen sowohl flüssige als auch feste nichtionische Tenside geeignet. Wenn eine erfindungsgemäße Tensidzusammensetzung als Kern ein Gemisch aus zwei oder mehr nichtionischen Tensiden enthält, so kann ein Gemisch derartiger nichtionische Tenside beispielsweise derart zusammengesetzt sein, daß es sowohl feste als auch flüssige nichtionische Tenside enthält, insgesamt jedoch einen im wesentlichen festen Aggregatzustand aufweist. Es ist erfindungsgemäß jedoch ebenfalls vorgesehen, daß eine erfindungsgemäße Tensidzusammensetzung im Kern ausschließlich flüssige Tenside enthält. In solchen Fällen ist es erforderlich, daß die flüssigen Tenside in den erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen auf ein Trägermaterial aufgezogen sind.

[0023] Als Trägermaterial sind alle bekannten anorganischen und/oder organischen Trägermaterialien geeignet. Beispiele für typische anorganische Trägermaterialien sind Alkalicarbonat, Alumosilikate, wasserlösliche Schichtsilikate, Alkalisilikate, Alkalisulfate, beispielsweise Natriumsulfat, und Alkaliphosphate. Bei den Alkalisilikaten handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung mit einem Molverhältnis Alkalioxid zu SiO₂ von 1 : 1,5 bis 1 : 3,5. Die Verwendung derartiger Silikate resultiert in besonders guten Korneigenschaften mit 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.

[0025] Als organische Trägermaterialien kommen zum Beispiel Polymere wie Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Poly(meth)acrylate, Polycarboxylate, Cellulosederivate wie Celluloseether und Stärke in Frage. Geeignete Celluloseether sind insbesondere Alkylcarboxymethylcellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und sogenannte Cellulosemischether, wie zum Beispiel Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon. Besonders geeignete Gemische enthalten beispielsweise Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose, 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.

[0026] Die Gemische enthalten vorzugsweise Alkylcarboxymethylcellulose und nichtionischen Celluloseether in Gewichtsverhältnissen von 80 : 20 bis 40 : 60, insbesondere von 75 : 25 bis 50 : 50.

[0027] Als Träger ist auch native Stärke geeignet, die aus Amylose und Amylopectin aufgebaut ist. Als native Stärke wird Stärke bezeichnet, wie sie als Extrakt aus natürlichen Quellen zugänglich ist, beispielsweise aus Reis, Kartoffeln, Mais und Weizen. Native Stärke ist ein handelsübliches Produkt und damit leicht zugänglich. Als Trägermaterialien können einzeln oder mehrere der vorstehend genannten Verbindungen eingesetzt werden, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Alkalicarbonat, Alkalisulfate, Alkaliphosphate, Zeolithe, wasserlösliche Schichtsilikate, Alkalisilikate, Polycarboxylate, Celluloseether, Polyacrylat/Polymethacrylat und Stärke. Besonders geeignet sind Gemische

von Alkalicarbonaten, insbesondere Natriumcarbonat, Alkalisilikaten, insbesondere Natriumsilikat, Alkalisulfaten, insbesondere Natriumsulfat und Zeolithen.

[0028] Wenn der Kern einer erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzung ein nichtionisches Tensid enthält, daß eine vom pH-Wert abhängige Stabilität zeigt, so sollte das Trägermaterial vorzugsweise dahingehend ausgewählt werden, daß die Stabilität einer entsprechenden im Kern einer erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzung enthaltenen nichtionischen Verbindung nicht beeinträchtigt wird. So sollte insbesondere dann, wenn der Kern einer erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzung als nichtionisches Tensid einen Fettsäurealkylester enthält, ein Trägermaterial ausgewählt werden, das die Stabilität einer solchen Verbindung gewährleistet. Besonders geeignete sind hierbei als Trägermaterialien Verbindungen, die einen im wesentlichen neutralen oder sauren pH-Wert aufweisen. Besonders für derartige nichtionische Tenside, insbesondere für Fettsäuremethylesterethoxylate geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Zeolithe, Natriumsulfat, Polyacrylate, Cellulose, mikrokristalline Cellulose, Carboxymethylcellulose, Methylcellulose oder Stärke.

[0029] In Abhängigkeit vom Aggregatzustand des im Kern einer erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzung vorliegenden Tensids oder Gemischs aus zwei oder mehr Tensiden kann der Anteil an nichtionischem Tensid oder nichtionischen Tensiden im Kern bis zu 100 Gew.-% betragen. Wenn der Kern einer erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzung ein Trägermaterial enthält, so beträgt das Verhältnis von Trägermaterial zu nichtionischem Tensid vorzugsweise etwa 10:90 bis etwa 90:10, beispielsweise etwa 20: 80 bis etwa 80:20 oder etwa 30:70 bis etwa 60:40.

[0030] Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann eine erfindungsgemäße Tensidzusammensetzung in Kern neben einem nichtionischen Tensiden oder einem Gemisch aus zwei oder mehr nichtionischen Tensiden und ggf. einem Trägermaterial noch eine oder mehrere weitere Verbindungen enthalten. Geeignet als Bestandteil des Kern des der erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen sind beispielsweise anionische Tenside wie sie im Rahmen des weiteren Textes erwähnt werden.

[0031] Wenn eine erfindungsgemäße Tensidzusammensetzung im Kern ein anionisches Tensid oder ein Gemisch aus zwei oder mehr anionischen Tensiden enthält, so beträgt das Verhältnis von nichtionischen Tensiden zu anionischen Tensiden vorzugsweise etwa 2: 98 bis etwa 50:50 oder etwa 5:95 bis etwa 30:70, falls es sich bei dem nichtionischen Tensid um ein bei höchstens etwa 30 °C flüssiges Produkt handelt. Weist das nichtionische Tensid hingegen einen Schmelzpunkt oder Schmelzbereich von mehr als etwa 30 °C, insbesondere mehr als etwa 40 °C auf, so beträgt das Verhältnis von nichtionischen Tensiden zu anionischen Tensiden vorzugsweise etwa 2: 98 bis etwa 90:10 oder etwa 5:95 bis etwa 70:30.

Hüllsubstanzen

[0032] Eine erfindungsgemäße Tensidzusammensetzung weist neben einem Kern, wie er im Rahmen des vorliegenden Textes bereits beschrieben wurde, auch eine Hülle auf. Einer im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Hülle weist eine oder mehrere Hüllsubstanzen auf.

[0033] 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, Acylactylaten, Alkyloligoglucosidsulfaten, Proteinfettsäurekondensaten, (insbesondere pflanzliche Produkte auf Sojabasis), Alkyl(ether)phosphaten und acylierten Aminosäuren wie Acylglutamat, oder Gemische aus zwei oder mehr davon, eingesetzt.

[0034] 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 Tensidzusammensetzungen Tenside, die bei Raumtemperatur oder in einem Bereich von bis zu etwa 60 °C oder etwa 50 °C eine nicht-klebrige Oberfläche aufweisen.

[0035] Die Hülle einer erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzung kann dabei auch Tenside aufweisen, die im obengenannten Temperaturbereich eine pastöse oder klebrige Konsistenz aufweisen. Der Anteil derartiger Tenside an der gesamten Hülle muß dabei jedoch so bemessen sein, daß die Hülle der erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzung insgesamt nicht pastös oder klebrig ist.

[0036] Die Hülle einer erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzung 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 einer erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzung 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 Schichten bestehenden Hülle ist es ausschließlich erforderlich, daß die Zusammensetzung der die Hülle bildenden Schichten insgesamt den obengenannten Anforderungen an die Inhaltsstoffe der Hülle genügt.

[0037] Eine erfindungsgemäße Tensidzusammensetzung 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.

[0038] Im Rahmen einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen als Hüllsubstanz mindestens ein anionisches Tensid.

[0039] 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.

[0040] Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₈₋₁₈-Alkylbenzolsulfonate, insbesondere C₁₂₋₁₈-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-, Palmkern- oder Talg fettsäuren geeignet.

[0041] Weitere geeignete Anionentenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0042] 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.

[0043] 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.

[0044] 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 eingengter 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.

[0045] Wenn der Kern einer erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzung ein nichtionisches Tensid enthält, daß eine vom pH-Wert abhängige Stabilität zeigt, so sollte die Hülle vorzugsweise derart gestaltet werden, daß die Stabilität einer entsprechenden im Kern einer erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzung enthaltenen nichtionischen Verbindung nicht beeinträchtigt wird. So sollte insbesondere dann, wenn der Kern einer erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzung als nichtionisches Tensid einen Fettsäurealkylester enthält, ein Hüllmaterial ausgewählt werden, das die Stabilität einer solchen Verbindung gewährleistet. Besonders geeignete sind hierbei als Hüllmaterialien anionische Tenside, die in einer einen im wesentlichen neutralen oder sauren pH-Wert gewährleistenden Form vorliegen. Besonders für derartige nichtionische Tenside, insbesondere für Fettsäuremethylesterethoxylate geeignete Hüllmaterialien sind beispielsweise neutrale Pasten anionischer Tenside, insbesondere eine neutrale Fettalkoholsulfatpaste. Eine solche neutrale Fettalkoholsulfatpaste erhält man beispielsweise dadurch, daß man eine nach einer Sulfatierung mit

einem pH-Wert von ca. 9 - 10 vorliegende Fettalkoholsulfatpaste durch Einrühren einer 50 %igen wäßrigen Lösung von Zitronensäure auf einen pH-Wert von etwa 6 - 7 neutralisiert.

[0046] Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann eine erfindungsgemäße Tensidzusammensetzung als einzige Hüllsubstanz oder als Bestandteil eines Gemischs aus zwei oder mehr Hüllsubstanzen ein nichtionisches Tensid enthalten. Als Hüllsubstanzen geeignete nichtionische Tenside feste nichtionische Tenside, die eine nicht-klebrige Oberfläche aufweisen. Es können jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Hüllsubstanzen auch nichtionische Tenside eingesetzt werden, die flüssig sind oder eine klebrige Oberfläche aufweisen. In diesem Fall müssen derartige nichtionische Tenside jedoch mit mindestens einer zweiten Hüllsubstanzen derart im Gemische vorliegen, daß die Hülle insgesamt eine nicht-klebrige Oberfläche aufweist. Grundsätzlich sind als Hüllsubstanz alle nichtionischen Tenside geeignet, die im Rahmen des vorliegenden Textes bereits aufgezählt wurden, sofern sie alleine oder im Gemisch mit einer oder mehreren weiteren Hüllsubstanzen eine nicht-klebrige Oberfläche gewährleisten.

[0047] In Abhängigkeit von der gewünschten Anwendung der erfindungsgemäßen Waschmittelzusatzstoffe kann das Gewichtsverhältnis von Hülle zu Kern in einem weiten Bereich variieren. Geeignet sind beispielsweise Gewichtsverhältnisse 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 an der gesamten erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzung etwa 1 bis etwa 30 Gew.-%, beispielsweise etwa 2 bis etwa 20 oder etwa 5 bis etwa 10 Gew.-% betragen. Das Gewichtsverhältnis von anionischen Tensiden in der Hülle zu nichtionischen Tensiden im Kern einer erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzung sollte im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung etwa 90 : 10 bis etwa 10 : 90 oder etwa 20 : 80 betragen.

[0048] Vorzugsweise handelt es sich bei den Hüllsubstanzen um wasserlösliche Verbindungen, welche weiter bevorzugt eine Wasserlöslichkeit bei 20 °C von mindestens 0,1 g/l, vorzugsweise mindestens 1 g/l und insbesondere mindestens etwa 10 g/l aufweisen

[0049] Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Hülle einer erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzung zusätzlich zu einem oder mehreren der obengenannten Verbindungen noch eine weitere Hüllsubstanz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr weiteren Hüllsubstanzen enthalten.

[0050] 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 5 g/l und insbesondere mindestens 10 g/l aufweisen und dabei vorteilhafterweise weitere, für den Einsatz einer erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzung in Wasch- oder Reinigungsmitteln nützliche Eigenschaften aufweisen, beispielsweise die Komplexierung von Härtebildnern und Schwermetallionen. Alternativ kommen anstelle der wasserlöslichen grundsätzlich auch schmelzbare Verbindungen in Frage.

[0051] 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..

[0052] In einer ersten Ausführungsform der Erfindung kann es sich bei diesen Stoffen um die Salze anorganischer Mineralsäuren handeln. Typische Beispiele sind die Alkali und/oder Erdalkalisalze, Aluminium oder Zinksalze der Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Borsäure und Kieselsäure, wobei insbesondere die Alkalisulfat, Alkaliborate und -perborate, die verschiedenen Alkalisilicate ("Wassergläser") und Alkaliphosphate genannt werden sollen. Typische Beispiele sind Natriumsulfat-Heptahydrat oder Borax.

[0053] Ferner kommen auch die Salze organischer Carbonsäuren in Frage. Typische Beispiele sind die Alkali- und/oder Erdalkalisalze, Aluminium- oder Zinksalze von Monocarbonsäuren mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Essigsäure, Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure oder Kokosfettsäure oder Gemische aus zwei oder mehr davon. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Natriumacetat.

[0054] 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.

[0055] 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 Alkalicitraten bevorzugt.

[0056] 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.

[0057] 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

[0058] Die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen lassen sich nach Verfahren herstellen, die bereits für die Produktion von Waschmitteln bekannt sind. Im Rahmen eines ersten Herstellungsverfahrens wird dabei zunächst ein Tensidkern hergestellt, welcher dann mit einer wäßrigen Lösung der Hüllsubstanz in Kontakt gebracht wird.

[0059] Die Herstellung eines entsprechenden Tensidkerns läuft dabei ebenfalls nach grundsätzlich bekannten Verfahren ab. Wenn es sich bei dem in Kern vorliegenden anionischen Tensiden oder dem Gemisch aus zwei oder mehr anionischen Tensiden um einen Feststoff handelt, so kann ein entsprechender Tensidkern beispielsweise durch Vermahlung des Tensids oder Tensidgemischs auf eine gewünschte Größe erzeugt werden. Wenn es sich bei dem in Kern vorliegenden anionischen Tensiden oder dem Gemisch aus zwei oder mehr anionischen Tensiden um eine Flüssigkeit handelt, so erfolgt die Herstellung eines entsprechend geeigneten Tensidkerns beispielsweise durch Aufbringen des flüssigen Tensids oder Tensidgemischs, beispielsweise aus einer geeigneten Lösung, auf ein pulverförmig oder granulaförmig vorliegendes Trägermaterial unter gleichzeitigem Abtrocknen, z.B. im Fließbett-Verfahren oder im Wirbelschicht-Verfahren. Derartige Verfahren können beispielsweise in üblichen Mischapparaturen durchgeführt werden.

[0060] Ein so hergestellter Tensidkern wird anschließend in einem zweiten Verfahrensschritt mit einer Lösung einer Hüllsubstanz oder eines Gemischs aus zwei oder mehr Hüllsubstanzen in Kontakt gebracht. Dies geschieht vorzugsweise bei höheren Temperaturen, wobei sich die Hüllsubstanz auf dem Tensidkern niederschlägt und es dabei einschließt.

[0061] Eine besonders bevorzugte Möglichkeit besteht darin, die Tensidkerne einer **Wirbelschichtgranulierung** zu unterwerfen. Hierunter ist eine Granulierung unter gleichzeitiger Trocknung zu verstehen, die vorzugsweise batchweise oder kontinuierlich erfolgt. Die wäßrigen Lösungen der Hüllstoffe werden gleichzeitig oder nacheinander über eine oder mehrere Düsen in eine Wirbelschicht mit Tensidkernen eingebracht. Vorzugsweise werden über eine Düse kontinuierlich Tensidkerne eingeblasen und über eine zweite Düse die Hüllstoffe dosiert. Dies entspricht einer kontinuierlichen fest/flüssig-Herstellung, setzt jedoch voraus, daß entsprechende Tensidkerne schon vorliegen. Besonders geeignet ist hierbei das SKET-Verfahren z.B. der Firmen Glatt und Haase. Dabei wird das entstandene Granulat gleichzeitig in Größenfraktionen unterteilt, wobei im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise ein Gutkornanteil in einem Bereich von etwa 0,1 bis etwa 1,5 mm, insbesondere etwa 0,2 bis etwa 1,2 mm sowie ein Feinanteil (beispielsweise < 0,1 mm, vorzugsweise < 0,2 mm) und ein Grobanteil (beispielsweise > 1,5 mm, vorzugsweise > 1,2 mm) abgetrennt wird. Der Grobanteil wird dabei beispielsweise vermahlen und zusammen mit dem Feinanteil wieder in den SKET-Prozeß zurückgeführt.

[0062] 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.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0063] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen zur Herstellung von Waschmitteln, vorzugsweise in Waschmitteln, die in Form von Pulvern, Granulaten, Extrudaten in oder Tabletten vorliegen. Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch Waschmittel, die einen Gehalt an erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen aufweisen.

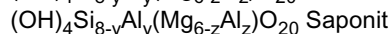
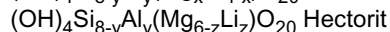
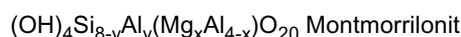
[0064] Weitere bevorzugte Inhaltsstoffe solcher Waschmittel, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen erhältlich sind, sind anorganische und organische Buildersubstanzen, wobei als anorganische Buildersubstanzen hauptsächlich Zeolithe, kristalline Schichtsilikate und amorphe 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 Waschmittelzusatzstoffe eingesetzt werden. Dies trifft gleichermaßen für die im folgenden beschriebenen Silicate, Dextrine, Polyacrylate und dergleichen zu.

[0065] 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.

[0066] 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.

[0067] Geeignete Substitute bzw. Teilsubstitute 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 Schichtsilikate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen **DE 2334899 A1**, **EP 0026529 A1** und **DE 3526405 A1** bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite. Geeignete Schichtsilikate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind z.B. solche der allgemeinen Formeln



mit x = 0 bis 4, y = 0 bis 2, z = 0 bis 6. Zusätzlich kann in das Kristallgitter der 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.

[0068] 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, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgen amorphe Silikate.

[0069] 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 Triphosphate. 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.

[0070] 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.

[0071] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0072] 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.

[0073] 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.-%.

[0074] 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.

[0075] 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.

[0076] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind **Polyacetale**, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Po-

lyolcarbonsäuren, 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.

[0077] 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 Polyethylenglykoterphthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

[0078] 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.-%.

[0079] Außer den genannten Inhaltsstoffen können die Mittel weitere bekannte, in Waschmitteln üblicherweise eingesetzte Zusatzstoffe, beispielsweise Entschäumer, Salze von Polyphosphonsäuren, optische Aufheller, Enzyme, Enzymstabilisatoren, geringe Mengen an neutralen Füllsalzen sowie Färb- und Duftstoffe, Trübungsmittel oder Perglanzmittel enthalten.

[0080] Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten die Entschäumer 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.

[0081] 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 Paraffinwachs-gemische 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 Paraffinwachs-gemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können.

[0082] Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt dieser Flüssiganteil so niedrig wie möglich und fehlt vorzugsweise ganz. So weisen besonders bevorzugte Paraffinwachs-gemische 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 Paraffinwachs-gemischen 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.

[0083] Als Entschäumer geeignete Bisamide sind solche, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugs-

weise 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 Toluyldiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethylendiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bismyristoyl-ethylendiamin, Bispalmitoyl-ethylendiamin, Bisstearoyl-ethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethylendiamins.

[0084] Als Entschäumer geeignete **Carbonsäureester** 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 als Entschäumer geeignete natürliche Ester 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.

[0085] Ebenfalls als Entschäumerverbindung geeignete **Carbonsäuren** 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.

[0086] Ebenfalls als Entschäumerverbindung geeignete **Fettalkohole** 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.

[0087] Weitere geeignete Entschäumerverbindungen sind Fettketone der Formel (III),



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, Petroselininsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure hergestellt werden. Bevorzugt sind Hentriacontanon-16; (R^1 und R^2 steht für einen Alkylrest mit 15 Kohlenstoffatomen), Tritriacontanon-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).

[0088] Weitere geeignete Entschäumer sind **Fettsäurepolyethylenglykolester** der Formel (IV),



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 R³CO 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.

[0089] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittel als Entschäumer eine Mischung aus mindestens einem wachsartigen Entschäumer, vorzugsweise ein Paraffinwachs, und einer entschäumenden Silikonverbindung. 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 R⁴ unabhängig voneinander für einen Alkyl- oder einen Arylrest und z für Zahlen im Bereich von 40 bis 1500 stehen kann. Beispiele für geeignete Substituenten R⁴ 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.

[0090] Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittel als entschäumende Verbindung mindestens eine wachsartige Verbindung und eine entschäumende Silikonverbindung.

[0091] Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittel 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.).

[0092] 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.).

[0093] Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittel 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.

[0094] Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittel in der Entschäumerkomponente als Hartwachs mikrokristalline Wachse die im C-Kettenbereich von C₂₅ bis C₅₀ liegen und einen Erweichungspunkt von > 50 °C aufweisen.

[0095] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung.

[0096] Weitere geeignete Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaurer 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.

[0097] 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 (TA-GU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen **DE 19616693 A1** und **DE 19616767 A1** bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung **EP 0525239 A1** beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen **WO 94/27970**, **WO 94/28102**, **WO 94/28103**, **WO 95/00626**, **WO 95/14759** und **WO 95/17498** bekannt sind.

[0098] 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.

[0099] 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.

[0100] 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.

[0101] 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, Pullulasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

[0102] 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.

[0103] Zusätzlich zu den mono- und polyfunktionellen Alkoholen können die Mittel weitere **Enzymstabilisatoren** enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Außer Calciumsalzen dienen auch Magnesiumsalze als Stabilisatoren. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$).

[0104] **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.

[0105] Die Mittel können als **optische Aufheller** Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryryl)-4'-(2-sulfostryryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Einheitlich weiße Granulate werden erhalten, wenn die Mittel außer den üblichen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise 10^{-6} bis 10^{-3} Gew.-%, vorzugsweise um 10^{-5} Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthalten. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux® (Handelsprodukt der Ciba-Geigy).

[0106] 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).

[0107] 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, Neroliöl, 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.

[0108] Falls gewünscht können die erfindungsgemäßen Waschmittel noch **anorganische Salze** als Füll- bzw. Stellmittel enthalten, wie beispielsweise Natriumsulfat, welches vorzugsweise in Mengen von 0 bis 10, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf Mittel - enthalten ist.

Herstellung

[0109] Die unter Einsatz der genannten Zusatzstoffe erhältlichen erfindungsgemäßen 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.

[0110] 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**.

[0111] 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 Verdichtungs-schritt mindestens der Temperatur des Erweichungspunkts, wenn nicht sogar der Temperatur des Schmelzpunkts des Bindemittels entsprechen.

[0112] 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 Temperaturregelung 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 Verfahrensführung, da das Vorgemisch nur für kurze Zeit den höheren Temperaturen ausgesetzt ist.

[0113] 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.

[0114] 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.

[0115] 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.

[0116] 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.

[0117] Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten 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.

[0118] 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.

[0119] 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 eindosiert 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 Glatwalzen 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.

[0120] 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.

[0121] 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 Matrice 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.

[0122] Ein zur Durchführung des Verfahrens geeigneter Apparat wird beispielsweise in der deutschen Offenlegungs-

schrift **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.

[0123] 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 Preßlinge 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 Nachbehandlung stellt jedoch auch die Verfahrensweise gemäß den deutschen Patentanmeldungen **DE 19524287 A1** und **DE 19547457 A1** dar, wobei staubförmige oder zumindest feinteilige Inhaltsstoffe (die sogenannten Feinanteile) an die erfindungsgemäß hergestellten teilchenförmigen Verfahrensendprodukte, welche als Kern dienen, angeklebt werden und somit Mittel entstehen, welche diese sogenannten Feinanteile als Außenhülle aufweisen. Vorteilhafterweise geschieht dies wiederum durch eine Schmelzagglomeration.

[0124] 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.

[0125] Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen zur Herstellung von Waschmitteln.

[0126] Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen oder von nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Tensidzusammensetzungen zur Herstellung von Waschmitteln in Form von Pulvern, Granulaten, Extrudaten, Agglomeraten oder Tabletten.

[0127] Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

a) Herstellung des Trägermaterials für das flüssige Niotensid

[0128] In einem mit Rührvorrichtung ausgerüsteten Ansatzbehälter wurden die folgenden Bestandteile unter Zusatz von Wasser zu einem Slurry vermischt (GT = Gewichtsteile)

- a) 67,4 GT Zeolith NaA (wasserfrei gerechnet),
- b) 2,1 GT ethoxylierter Talg-Fettalkohol mit 5 EO als Dispersions-Stabilisator
- c) 4,0 GT Acrylsäure-Maleinsäure Copolymer (Na-Salz)
- d) 2,5 GT Na-Seife (C12-18-Cocos-Talgseife 1:1)
- e) 4,4 GT Natriumsulfat

[0129] Eingesetzt wurde er als wäßrige Dispersion (Filterkuchen), enthaltend 48 Gew.-% wasserfreien Zeolith sowie

EP 1 253 193 A2

die weiteren unter (a) genannten Zusätze und 50,2 Gew.-% Wasser. Als Polycarbonsäure wurde ein Copolymerisat aus Acrylsäure und Maleinsäure mit einem Molekulargewicht von 70 000 (Sokalan in Form des Natriumsalzes zum Einsatz gebracht.

[0130] Die eine Temperatur von 85 °C und eine Viskosität von 10 200 mPas aufweisende wäßrige Aufschlämmung wurde mit einem Druck von 40 AT in einem Turm versprüht, in dem Verbrennungsgase mit einer Temperatur von 226 °C (gemessen im Ringkanal) dem Sprühprodukt entgegengeführt wurden. Die Austrittstemperatur des Trockengases betrug 63 °C. Das den Sprühturm verlassende körnige Adsorptionsmittel enthielt 19,6 GT Wasser.

Das durch Siebanalyse ermittelte Kornspektrum ergab die folgende Gewichtsverteilung:

über 1,6 mm	2 Gew.-%
1,6 bis 0,8 mm	39 Gew.-%
0,8 bis 0,4 mm	52 Gew.-%
0,2 bis 0,1 mm	7 Gew.-%
unter 0 1 mm	0 Gew.-%

[0131] Das Schüttgewicht betrug 563 g/l.

[0132] Das nach a) hergestellte Sprühturmpulver wies folgende Zusammensetzung auf:

Talg-Fettalkohol mit 5 EO 2,1 Gew.-%
Zeolith NaA 67,4 Gew.-%
Wasser (gebunden im Zeolith): 19,6 %
Acrylsäure-Maleinsäure Copolymer (Na-Salz) 4,0 Gew.-%
Na-Seife (C12-18-Cocos-Talgseife 1:1) 2,5 Gew.-%
Natriumsulfat 4,4 Gew.-%

b) Herstellung des festen Niotensid / Zeolith-Granulats

[0133] 15,0 GT eines auf 50 °C erwärmten nichtionischen Tensids (Cocosalkohol + 7 EO) wurden in einem mit rotierenden Mischorganen ausgerüsteten Mischer (Sprühmischer) auf 85,0 GT der sprühgetrockneten Komponente innerhalb von 1,5 Minuten aufgesprüht und das Mischen noch 2 Minuten fortgesetzt. Das dem Mischer entnommene, eine Temperatur von 33 °C aufweisende Gemisch war nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gut rieselfähig und wies ein Schüttgewicht von 700 g/l auf. Die Korngrößenverteilung war gegenüber dem Ausgangsmaterial praktisch unverändert.

[0134] Das nach b) hergestellte Granulat wies folgende Zusammensetzung auf:

Cocosalkohol + 7 EO: 15,0 Gew.-%
Talg-Fettalkohol mit 5 EO: 1,8 Gew.-%
Zeolith NaA: 57,1 Gew.-%
Wasser (gebunden im Zeolith): 16,7 %
Acrylsäure-Maleinsäure Copolymer (Na-Salz) 3,4 Gew.-%
Na-Seife (C12-18-Cocos-Talgseife 1:1) 2,2 Gew.-%
Natriumsulfat 3,8 Gew.-%

c) Herstellung des erfindungsgemäßen Granulats mit einem Kern aus festen Niotensid / Zeolith-Granulat und einer Hülle aus Fettalkoholsulfat

[0135] Einsatzstoffe:

A1) Fettalkoholsulfat in Form des Natriumsalzes, hergestellt aus einer C 12/14- Fettalkoholmischung

A2) C12/C14-Alkyloligoglucosid mit einem DP von 1,5 (Glucopon 600)

A3) das unter b) hergestellte feste Niotensid / Zeolith-Granulats mit einer Körnung von

über 1,6 mm	2 Gew.-%
1,6 bis 0,8 mm	39 Gew.-%

EP 1 253 193 A2

(fortgesetzt)

0,8 bis 0,4 mm	52 Gew.-%
0,2 bis 0,1 mm	7 Gew.-%
unter 0 1 mm	0 Gew.-%

und einem Schüttgewicht von 700 g/l.

[0136] Die tensidischen Einsatzstoffe A1) und A2) sind Handelsprodukte der Cognis GmbH Deutschland, Düsseldorf

Herstellung der Granulate in der Wirbelschicht (=SKET-Verfahren):

[0137] Die Herstellung der Granulate erfolgte in einer kontinuierlich laufenden Wirbelschicht. Dabei wurden wäßrige Tensidpasten A1) und A2) gleichzeitig über Düsen in die Wirbelschicht eingebracht. Separat von diesen, wurde das Niotensid / Zeolith-Granulat A3) über eine automatisch geregelte Feststoffdosierung zudosiert. Die Produktströme an wäßriger Tensidpaste und zugemischten Niotensid / Zeolith-Granulat wurden dabei so gesteuert, daß sich Granulate mit der gewünschten Gewichts zusammensetzung ergaben. In der Wirbelschicht wird die Tensidpaste auf das feste Niotensid / Zeolith-Granulat aufgesprüht, wobei es diese umhüllt unter gleichzeitigem Abtrocknen des Wassers.

[0138] Die Tensidgranulate werden als getrocknet betrachtet, sofern der Gehalt an freiem Wasser unter 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die fertigen Granulate, beträgt.

[0139] Eingesetzt wurde ein Wirbelschichtapparat mit einer Bodenplatten mit einem Durchmesser von 2,5 m.

[0140] Der Austrag der Granulate erfolgte über eine Größenklassierung der Granulate. Diese Klassierung erfolgte mittels einem entgegengeführtem Luftstrom (Sichterluft), der so reguliert wurde, daß erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus der Wirbelschicht entfernt und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden.

[0141] Bei dem Verfahren in der Wirbelschicht ist es notwendig, daß zu Beginn des Verfahrens eine Startmasse vorhanden ist. Als Startmasse wurden 2 t festes Niotensid / Zeolith-Granulat vorgelegt, welche als anfänglicher Träger für die eingesprühten Tensidpasten dient.

[0142] Die aus der Wirbelschicht erhaltenen Tensidgranulate wurden anschließend in einem separaten Wirbelbett abgekühlt und mittels eines Siebes klassiert in Granulate mit Korngrößen zwischen 0,2 und 1,6 mm als Gutkornfraktion, in Granulate über 1,6 mm als Überkornfraktion und in Granulate unter 0,2 mm als Unterkornfraktion. Die Granulate der Unterkornfraktion werden wieder in die Wirbelschicht zurückgeführt. Die Überkornfraktion wird gemahlen, vorzugsweise in Korngrößen unter 0,5 mm, und ebenfalls in die Wirbelschicht zurückgeführt.

Kenndaten des Verfahrens:

[0143]

Wirbelluftgeschwindigkeiten in m/s: 3,0 (unter Verfahrensbedingungen)

Temperaturen in °C: Bodenluft 170 Sichterluft 20 Luftaustritt 85

Durchsatz: Tensid A1) in t/h: 0,5 t

Durchsatz: Tensid A2) in t/h: 0,5 t

Durchsatz: Festes Niotensid / Zeolith-Granulat A3) in t/h: 1,5 t

Startmasse (= Null-Füllung) 2,0 t Niotensid / Zeolith-Granulat

Pastentemperatur von A1) vor Eindüsung: 70 °C

Pastentemperatur von A2) vor Eindüsung: 60 °C

[0144] Die erhaltenen Granulate wurden nach der Körnung klassiert:

über 1,6 mm	5 Gew.-%
1,6 bis 0,8 mm	65 Gew.-%
0,8 bis 0,4 mm	25 Gew.-%
0,2 bis 0,1 mm	5 Gew.-%
unter 0 1 mm	0 Gew.-%

[0145] Das Schüttgewicht betrug 610 g/l.

[0146] Der Wassergehalt betrug 0,5 % (ohne Berücksichtigung des an Zeolith gebundenen Wassers)

[0147] Das nach c) hergestellte Wirbelschichtgranulat wies folgende Zusammensetzung auf:

C 12/14-Fettalkoholsulfat: 14,5 Gew.-%
 C12/C14-Alkyloligoglucosid: 12,2 Gew.-%
 Cocosalkohol + 7 EO: 11,0 Gew.-%
 Talg-Fettalkohol mit 5 EO 1,3 Gew.-%
 Zeolith NaA 41,5 Gew.-%
 Wasser (gebunden im Zeolith): 12,1 %
 Acrylsäure-Maleinsäure Copolymer (Na-Salz) 2,5 Gew.-%
 Na-Seife (C12-18-Cocos-Talgseife 1:1) 1,6 Gew.-%
 Natriumsulfat 2,8 Gew.-%
 Freies Wasser: 0,5 % Gew.-%

d) Herstellung von Waschmittel-Tabletten

[0148] Das nach c) hergestellte Wirbelschichtgranulat wurde durch Abmischung mit Bleichmittel, Bleichaktivator sowie weiteren Aufbereitungskomponenten zu dem zu verpressenden Vorgemisch vermischt und damit ein Formkörper mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

Wirbelschichtgranulat: 57,5 Gew.-%
 C 12-18 Fettalkoholsulfat (Sulfofon 1218 G): 7,0 Gew.-%

(Sulfofon 1218 G ist ein Handelsprodukte der Cognis GmbH Deutschland, Düsseldorf)

[0149]

Natriumpercarbonat: 20,0 Gew.-%
 TAED: 5,0 Gew.-%
 Schauminhibitor: 3,5 Gew.-%
 Enzyme: 1,5 Gew.-%
 Parfüm: 0,5 Gew.-%
 Desintegrationshilfsmittel (Cellulose): 5,0 Gew.-%

[0150] Dieses Gemisch wurde dann in einer Korsch-Exzenterpresse zu Tabletten (Durchmesser: 44 mm, Höhe: 22 mm, Gewicht: 37,5 g) verpreßt.

Vergleichsbeispiel 1

[0151] Wie in Beispiel 1 unter a) beschrieben wurde ein festes Niotensid/Granulat hergestellt. Abweichend von Beispiel 1 wurde dieses feste Niotensid/Granulat **nicht** in einer Wirbelschicht mit C 12/14- Fettalkoholsulfat in Form des Natriumsalzes sowie C12/C14-Alkyloligoglucosid mit einem DP von 1,5 (Glucopon 600) beschichtet, sondern das für die Herstellung von Waschmittel-Tabletten zu verpressenden Vorgemisch wurde wie folgt hergestellt:

festes Niotensid/Granulat: 42,3 Gew.-%
 getrocknetes C 12/14-Fettalkoholsulfat: 8,244,8 Gew.-%
 getrocknetes C12/C14-Alkyloligoglucosid: 7,0 Gew.-%
 C 12-18 Fettalkoholsulfat (Sulfofon 1218 G): 7,0 Gew.-%
 Sulfofon 1218 G ist ein Handelsprodukte der Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf
 Natriumpercarbonat: 20,0 Gew.-%
 TAED: 5,0 Gew.-%
 Schauminhibitor: 3,5 Gew.-%
 Enzyme: 1,5 Gew.-%
 Parfüm: 0,5 Gew.-%

Desintegrationshilfsmittel (Cellulose): 5,0 Gew.-%

[0152] Dieses Gemisch wurde dann in einer Korsch-Exzenterpresse zu Tabletten (Durchmesser: 44 mm, Höhe: 22 mm, Gewicht: 37,5 g) verpreßt.

Löslichkeit der Waschmitteltabletten:

[0153] Die nach Beispiel 1 bzw. Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Waschmitteltabletten wurden in ein Becherglas mit je 500 ml Wasser eingebracht und die Zeit gemessen, bis die Waschmitteltabletten zerfallen waren. "Zerfallen" bedeutet hierbei, daß sich nach dieser Zeit keine größeren Partikel mehr in der wäßrigen Phase befanden.

[0154] Die nach Beispiel 1 hergestellte Waschmitteltablette zerfiel in 30 Sekunden, die nach Vergleichsbeispiel 1 hergestellte Tablette zerfiel erst nach 5 Minuten.

Patentansprüche

1. Tensidgemische in fester Form, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie einen Kern und eine Hülle aufweisen, wobei der Kern mindestens ein nichtionisches Tensid und die Hülle als Hüllsubstanz mindestens ein anionisches Tensid oder mindestens ein nicht im Kern enthaltenes nichtionisches Tensid oder mindestens ein zwitterionisches Tensid oder ein Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Tenside enthält.
2. Tensidgemische nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Kern als nichtionisches Tensid mindestens ein Alkoholethoxylat oder ein Esterethoxylat mit 2 bis 30 Ethylenoxideinheiten oder deren Gemisch enthält.
3. Tensidgemische nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Kern eine Trägersubstanz enthält.
4. Tensidgemische nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Hülle als Hüllsubstanz ein Sulfat oder Sulfonat enthält.
5. Tensidgemische nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Hüllsubstanz mindestens ein Fettalkoholsulfat enthalten.
6. Tensidgemische nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Hülle bei 20 °C eine Wasserlöslichkeit von wenigstens 0,1 g/l aufweist.
7. Verfahren zur Herstellung von festen Tensidgemischen, **dadurch gekennzeichnet, daß** man auf einem in fester Form vorliegenden Tensidkern, der mindestens ein nichtionisches Tensid enthält, aus einer wäßrigen Lösung oder Schmelze eine Hüllsubstanz nach Anspruch 1 abscheidet, während das Wasser verdampft.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Abscheidung dadurch erfolgt indem der in fester Form vorliegende Tensidkern mit einer wäßrigen Lösung oder Schmelze der Hüllsubstanz innig vermischt und gegebenenfalls dabei Wasser entfernt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** man den in fester Form vorliegenden Tensidkern und eine wäßrige Lösung oder Schmelze der Hüllsubstanz einer gleichzeitigen Trocknung und Granulierung in der Wibelschicht unterwirft.
10. Waschmittel, mindestens enthaltend ein Tensidgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder ein nach einem der Ansprüche 7 bis 9 hergestelltes Tensidgemisch,
11. Waschmittel nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** es als Extrudat, Granulat oder Tablette vorliegt.
12. Verwendung von Tensidgemischen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Waschmitteln.