



(11)

EP 1 305 384 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
01.08.2007 Patentblatt 2007/31

(51) Int Cl.:
C11D 3/39 ^(2006.01) **C11D 3/12** ^(2006.01)
C11D 17/00 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **01938265.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2001/006810

(22) Anmeldetag: **15.06.2001**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2002/012425 (14.02.2002 Gazette 2002/07)

(54) **TEILCHENFÖRMIG KONFEKTIONIERTER ACETONITRIL-DERIVATE ALS BLEICHAKTIVATOREN
IN FESTEN WASCHMITTELN**

PARTICLE-SHAPED ACETONITRILE DERIVATIVES AS BLEACH ACTIVATORS IN SOLID
DETERGENTS

DERIVES ACETONITRILE CONCUS SOUS FORME PARTICULAIRE SERVANT D'ACTIVATEURS
DE BLANCHIMENT DANS DES LESSIVES SOLIDES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

(30) Priorität: **04.08.2000 DE 10038845**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.05.2003 Patentblatt 2003/18

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **MIDDELHAUVE, Birgit
40789 Monheim (DE)**

- **SPECKMANN, Horst-Dieter
40764 Langenfeld (DE)**
- **POETHKOW, Jörg
41468 Neuss (DE)**
- **KIHN-BOTULINSKI, Martina
42653 Solingen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 464 880 EP-A- 0 481 793
EP-A- 0 897 974 DE-A- 19 857 596
US-A- 5 739 327 US-A- 5 814 242
US-A- 5 888 419

EP 1 305 384 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

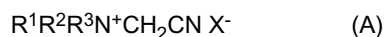
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von in Teilchenform konfektionierten Acetonitril-Derivaten als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen zum Bleichen von gefärbten Textilansammlungen sowie Waschmittel, die derartige Aktivatoren enthalten.

[0002] Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit H_2O_2 oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80 °C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden, für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylenhydylendiamin, acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoinne, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononanoyloxybenzolsulfonat und acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wässriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, daß bereits bei Temperaturen um 60 °C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 95 °C eintreten.

[0003] Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb 60 °C, insbesondere unterhalb 45 °C bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

[0004] Bei diesen niedrigen Temperaturen läßt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln, ohne daß bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre.

[0005] Aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/23719 ist bekannt, daß Verbindungen der allgemeinen Formel A



in denen R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl oder Arylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen ist, wobei die Gruppen R^2 und R^3 auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroratome einschließenden Heterocyclusses sein können, und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in wässrigen Reinigungslösungen für Geschirr verwendet werden können. Dadurch erhält man eine Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung insbesondere anorganischer Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 80 °C, insbesondere im Temperaturbereich von ca. 15 °C bis 55 °C. Die Verbindungen gemäß allgemeiner Formel (A) sind jedoch insbesondere in Kombination mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln normalerweise wenig lagerstabil und insbesondere äußerst empfindlich gegenüber Feuchtigkeit. Einige der besonders gut bleichverstärkend wirksamen Vertreter der Verbindungen gemäß allgemeiner Formel (A) sind bei Raumtemperatur flüssig; andere fallen im Rahmen ihrer Herstellung in flüssiger Form, zum Beispiel als wässrige Lösung, an und lassen sich nur unter erheblichen Verlusten aus dieser in den reinen Feststoff überführen. In beiden Fällen bereitet ihr Einsatz in festen, beispielsweise teilchenförmigen Mitteln Schwierigkeiten.

[0006] Eine Unterklasse solcher teilchenförmiger Mittel sind Waschmittel in Tablettenform. Tablettierte Mittel haben gegenüber pulverförmigen oder flüssigen Produkten eine Reihe von Vorzügen: Sie sind einfacher zu dosieren und zu handhaben und haben aufgrund ihrer kompakten Struktur Vorteile bei der Lagerung und beim Transport. Es existiert daher ein äußerst breiter Stand der Technik zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, der sich auch in einer umfangreichen Patentliteratur niederschlägt. Schon früh ist dabei den Entwicklern tablettenförmiger Produkte die Idee gekommen, über unterschiedlich zusammengesetzte Bereiche der Formkörper bestimmte Inhaltsstoffe erst unter definierten Bedingungen im Wasch- oder Reinigungsgang freizusetzen, um so den Reinigungserfolg zu verbessern. Hierbei haben sich neben den aus der Pharmazie hinlänglich bekannten Kern/Mantel-Tabletten und Ring/Kern-Tabletten insbesondere mehrschichtige Formkörper durchgesetzt, die heute für viele Bereiche des Waschens und Reinigens oder der Hygiene angeboten werden.

[0007] Mehrphasige Reinigungstabletten für das WC werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 055 100 beschrieben. Diese Schrift offenbart Toilettenreinigungsmittelblöcke, die einen geformten Körper aus einer langsam löslichen Reinigungsmittelzusammensetzung umfassen, in den eine Bleichmitteltablette eingebettet ist. Diese Schrift offenbart gleichzeitig die unterschiedlichsten Ausgestaltungsformen mehrphasiger Formkörper. Die Herstellung der Formkörper erfolgt nach der Lehre dieser Schrift entweder durch Einsetzen einer verpreßten Bleichmittel-

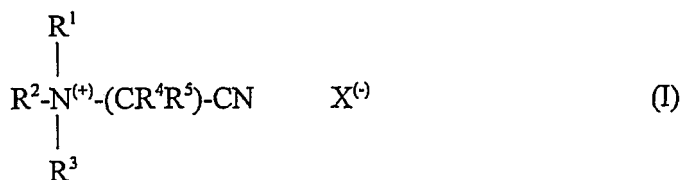
tablette in eine Form und Umgießen dieser Tablette mit der Reinigungsmittelzusammensetzung, oder durch Eingießen eines Teils der Reinigungsmittelzusammensetzung in die Form, gefolgt vom Einsetzen der verpreßten Bleichmittelta-
 blette und eventuell nachfolgendes Übergießen mit weiterer Reinigungsmittelzusammensetzung.

[0008] Auch die europäische Patentanmeldung EP 0 481 547 beschreibt mehrphasige Reinigungsmittelformkörper, die gemäß dieser Schrift für das maschinelle Geschirrspülen eingesetzt werden sollen. Diese Formkörper haben die Form von Kern/Mantel-Tabletten und werden durch stufenweises Verpressen der Bestandteile hergestellt: Zuerst erfolgt die Verpressung einer Bleichmittelzusammensetzung zu einem Formkörper, der in eine mit einer Polymerzusammensetzung halbgefüllte Matrice eingelegt wird, die dann mit weiterer Polymerzusammensetzung aufgefüllt und zu einem mit einem Polymermantel versehen Bleichmittelformkörper verpreßt wird. Das Verfahren wird anschließend mit einer alkalischen Reinigungsmittelzusammensetzung wiederholt, so daß sich ein dreiphasiger Formkörper ergibt.

[0009] Aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/23531 sind heterocyclische N-Alkyl-Ammoniumnitrile der ansonsten oben durch Formel (A) umschriebenen Art bekannt, die in granularer Form konfektioniert worden sind, wobei als Trägermaterialien für die N-Alkyl-Ammoniumnitrile beispielsweise Kieselsäure, Silikate und Aluminiumoxid genannt werden.

[0010] Es wurde nun gefunden, daß bestimmte teilchenförmig konfektionierte Acetonitril-Derivate unter Beseitigung der oben genannten Nachteile lagerstabil in feste, insbesondere tablettenförmige Textilwaschmittel eingearbeitet werden können, wobei als weiterer Vorteil eine erhöhte Bleichleistung im Vergleich zu Mitteln auftritt, welche das Acetonitril-Derivat als einfache Zumisch- beziehungsweise Einzelkomponente enthalten.

[0011] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von mit Hilfe anorganischer Trägermaterialien, welche Silikat enthalten, teilchenförmig konfektionierten Verbindungen der allgemeinen Formel I,



in der R¹ für -H, -CH₃, einen C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R² für -CH₂CN steht und R³ ausgewählt ist aus -CH₂CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander eine voranstehend für R¹, R² oder R³ angegebene Bedeutung haben und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, welches aus den Halogeniden, wie Chlorid, Fluorid, Iodid und Bromid, Nitrat, Hydroxid, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Hexafluorophosphat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Sulfat, Hydrogensulfat, Chlorat, Perchlorat, Formiat, Acetat, Citrat, Ethosulfat, oder Methosulfat oder Mischungen aus diesen ausgewählt wird, als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in festen Textilwaschmitteln, die in im wesentlichen wäßrigen Waschlösungen zum Einsatz kommen.

[0012] Die Herstellung von Verbindungen gemäß Formel I kann nach bekannten Verfahren oder in Anlehnung an diese erfolgen, wie sie zum Beispiel von Abraham in Progr. Phys. Org. Chem. 11 (1974), S. 1ff, oder von Arnett in J. Am. Chem. Soc. 102 (1980), S. 5892ff veröffentlicht worden sind.

[0013] Die Verbindung gemäß allgemeiner Formel I wird in den Waschmitteln in teilchenförmig konfektionierter Form, das heißt aufgebracht auf ein anorganisches Trägermaterial, eingesetzt. Dabei kann das Aufbringen auf das Trägermaterial derart geschehen, daß man in eine Lösung der Verbindung gemäß Formel I, wie sie im Rahmen deren Herstellung anfällt, das Trägermaterial einrührt und das gegebenenfalls wäßrige Lösungsmittel im Vakuum, gewünschtenfalls bei erhöhter Temperatur, abzieht. Man kann die Lösung der Verbindung gemäß Formel I aber auch auf das Trägermaterial aufsprühen und dabei oder gegebenenfalls anschließend einem Trocknungsprozeß unterwerfen. Dabei ist es bevorzugt, wenn die durch den Konfektionierungsprozeß entstehenden Teilchen einen Durchmesser im Bereich von 0,4 mm bis 1,2 mm aufweisen.

[0014] Als Trägermaterialien kommen zusätzlich zu Silikat alle anorganischen Substanzen in Betracht, die nicht in unzumutbar negativer Weise mit der Verbindung gemäß Formel I wechselwirken, zum Beispiel Alkalicarbonate, Alkalisulfate, Alkalihydrogensulfate, Alkalihydrogencarbonate, Alkaliphosphate, Alkalidihydrogenphosphate, Dialkalihydrogenphosphate und deren Mischungen. Es werden vorzugsweise solche Trägermaterialien verwendet, deren innere

Oberfläche im Bereich von 10 m²/g bis 500 m²/g, insbesondere 100 m²/g bis 450 m²/g liegt. Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeigneten silikatischen Trägermaterialien gehören beispielsweise sowohl Alkalisilikate wie auch Kieselsäuren, Kieselgele und Tone sowie deren Gemische. Das Trägermaterial ist jedoch vorzugsweise frei von Zeolithen. Silikat-enthaltendes Trägermaterial enthält neben der Silikat-Komponente gegebenenfalls weitere

teilchenförmige inerte Bestandteile, welche die Stabilität der Verbindungen gemäß Formel I nicht unzumutbar beeinträchtigen.

[0015] Kieselsäuren, die nach einem Thermalprozeß (Flammenhydrolyse von SiCl₄) hergestellt worden sind (sogenannte pyrogene Kieselsäuren), sind ebenso brauchbar wie durch Naßverfahren hergestellte Kieselsäuren. Kieselgele sind colloidale Kieselsäuren mit elastischer bis fester Konsistenz und einer weitgehend losen Porenstruktur, wodurch sich ein hohes Flüssigkeitsaufnahmevermögen ergibt. Sie können durch Einwirken von Mineralsäuren auf Wasserglas hergestellt werden. Tone sind natürlich vorkommende kristalline oder amorphe Silikate des Aluminiums, Eisens, Magnesiums, Calciums, Kaliums und Natriums, zum Beispiel Kaolin, Talkum, Pyrophyllit, Attapulgit, Sepiolit, Montmorillonit und Bauxit. Auch der Einsatz von Aluminiumsilikat als Trägermaterial oder als Komponente einer Trägermaterialmischung ist möglich. Vorzugsweise weist das Trägermaterial Teilchengrößen im Bereich von 100 µm bis 1,5 mm auf.

[0016] In den teilchenförmig konfektionierten Verbindungen der Formel I liegen vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-Teile des Trägermaterials und 50 bis 90 Gew.- Teile der Verbindung gemäß Formel I vor. Die Teilchen können auch mit anorganischen und/oder organischen Materialien, ganz oder zumindest teilweise, umhüllt werden.

[0017] Das mit Hilfe des Silikat-haltigen Trägermaterials teilchenförmig konfektionierte Acetonitril-Derivat kann zusätzlich ein organisches Material mit einem Schmelzpunkt über 40 °C, insbesondere nichtionisches Tensid, enthalten und/oder mit einem solchen umhüllt sein. Dies kann die Zerfallseigenschaften des entsprechenden Teilchens in wäßrigen Systemen und/oder seine Lagerstabilität positiv beeinflussen.

[0018] Ein derart teilchenförmig konfektioniertes Acetonitril-Derivat gemäß Formel I wird vorzugsweise in Waschmittel eingearbeitet, die für den Einsatz in Waschlösungen für Textilien zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen vorgesehen sind. Dabei wird unter dem Begriff der Bleiche sowohl das Bleichen von sich auf der Textiloberfläche befindendem Schmutz, insbesondere Tee, als auch das Bleichen von in der Waschflotte befindlichem, vom Textil abgelösten Schmutz verstanden.

[0019] Weiterhin betrifft die Erfindung feste Waschmittel und unter diesen vorzugsweise solche für den Einsatz in maschinellen Waschverfahren, die eine oben beschriebene Verbindung gemäß Formel I in entsprechender teilchenförmiger Konfektionierung enthalten, und ein Verfahren zum Waschen von Wäsche unter Einsatz einer derartig konfektionierten Verbindung.

[0020] Die erfindungsgemäße Verwendung als Bleichaktivator besteht im wesentlichen darin, in Gegenwart eines mit gefärbten Anschmutzungen verunreinigten Textils Bedingungen zu schaffen, unter denen ein peroxidisches Oxidationsmittel und das bleichaktivierende Acetonitril-Derivat miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn beide Reaktionspartner in wäßriger Lösung aufeinander treffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und des Acetonitril-Derivats zu einer gegebenenfalls waschmittelhaltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Waschmittels, welches das bleichaktivierende Acetonitril-Derivat und gegebenenfalls ein persauerstoffhaltiges Oxidationsmittel, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische, enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat, in Substanz oder als vorzugsweise wäßrige Lösung oder Suspension, zur Lösung zugegeben werden, wenn ein peroxidfreies Waschmittel verwendet wird.

[0021] Je nach Verwendungszweck können die Bedingungen weit variiert werden. So kommen neben rein wäßrigen Lösungen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium in Frage. Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, daß in den Lösungen zwischen 10 ppm und 10 % Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 ppm und 5 000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind. Auch die verwendete Menge an bleichaktivierendem Acetonitril-Derivat hängt vom Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtem Aktivierungsgrad werden 0,00001 Mol bis 0,25 Mol, vorzugsweise 0,001 Mol bis 0,02 Mol Aktivator pro Mol Persauerstoffverbindung verwendet, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch über- oder unterschritten werden.

[0022] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein festes Waschmittel, welches 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,22 Gew.-% bis 6 Gew.-% eines Acetonitril-Derivats gemäß Formel I in wie oben beschrieben teilchenförmig konfektionierter Form neben üblichen, mit der Verbindung verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

[0023] Die erfindungsgemäßen festen Mittel, die beispielsweise als pulver- oder tablettenförmige Feststoffe vorliegen können, können außer dem erfindungsgemäß verwendeten Bleichaktivator im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Persauerstoffverbindungen, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche bleichverstärkende Wirkstoffe sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

[0024] Als für den Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere unter den Waschbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, zu denen die Alkaliperborate, -percarbonate, -persilikate und/oder -persulfate wie Caroat gehören, aber auch organische Persäuren beziehungsweise persäure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercaprionsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, in Betracht. Derartige feste Persauerstoffverbindungen können beispielsweise in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Persauerstoffverbindungen sind in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt von 8 Gew.-% bis 25 Gew.-% vorhanden. Der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat kann zweckdienlich sein.

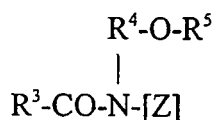
[0025] Die erfindungsgemäßen Mittel können ein Tensid oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische, aber auch kationische, zwitterionische und amphotere Tenside in Frage kommen.

[0026] Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

[0027] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7 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 eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Insbesondere in Mitteln für den Einsatz in maschinellen Verfahren können extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt werden. Hierzu zählen vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere bekannt schaumarme nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül sowie endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolmischether. Besonders bevorzugt sind auch die hydroxylgruppenhaltigen alkoxylierten Alkohole, wie sie in der europäischen Patentanmeldung EP 0 300 305 beschrieben sind, sogenannte Hydroxymischether. Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl - die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann - zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (II), in der R¹CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² 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:



Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (III),



(III)

in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R⁴ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R⁵ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁-C₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO 95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden. Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, 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 90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-NN-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon. Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur derartig "dimere", sondern auch entsprechend "trimere" Tenside verstanden. Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-trissulfate und -ether-sulfate gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 195 03 061.

[0028] Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 195 13 391 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen. Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in den internationalen Patentanmeldungen WO 95/19953, WO 95/19954 und WO 95/19955 beschrieben werden.

[0029] Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen enthalten. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Geeignet sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α-sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, die durch α-Sulfonylierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden, in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um die α-sulfonylierten Ester der hydrierten Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, wobei auch Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%, vorhanden sein können. Insbesondere sind α-Sulfofettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Mit besonderem Vorteil werden die Methylester der α-Sulfofettsäuren (MES), aber auch deren verseifte Disalze eingesetzt. Weitere geeignete Anionentenside sind sulfatierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3

bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate insbesondere bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-amerikanischen Patentschriften US 3 234 258 oder US 5 075 041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside. Geeignet sind auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO. Zu den bevorzugten Aniontensiden gehören 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- bis C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengerter 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. Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkoside) in Betracht. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarkoside beziehungsweise die Sarkosinate und hier vor allem Sarkosinate von höheren und gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Oleylsarkosinat. Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Zusammen mit diesen Seifen oder als Ersatzmittel für Seifen können auch die bekannten Alkenylbornsteinsäuresalze eingesetzt werden.

[0030] Die anionischen Tenside, einschließlich der Seifen, können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin und/oder -isopropanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0031] Tenside sind in erfindungsgemäßen Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten.

[0032] Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise Dextrinen zugänglichen Polycarboxylate der europäischen Patentschrift EP 0 625 992 beziehungsweise der internationalen Patentanmeldung WO 92/18542 oder der europäischen Patentschrift EP 0 232 202, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 3 000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 30 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 30 000 bis 100 000 auf. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5, CP 10 und PA 30 der Firma BASF. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth-)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyl- oder Arylrest substituiert ist, sein. Derartige Polymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen

Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 und 200 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

[0033] Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein.

[0034] Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Alkalisilikate, Alkalicarbonate und Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, in Betracht. Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Penta-natriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungs-graden von 5 bis 1000, insbesondere 5 bis 50, sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, allein oder in Mischungen, beispielsweise in Form eines Co-Kristallisats aus den Zeolithen A und X (Vegobond® AX, ein Handelsprodukt der Condea Augusta S.p.A.), bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchen-förmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calcium-bindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

[0035] Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisi-likate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:2 bis 1:2,8. Solche mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:1,9 bis 1:2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na₂Si_xO_{2x+1} · y H₂O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 22, insbesondere 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 33 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schicht-silikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate (Na₂Si₂O₅ · y H₂O) bevorzugt, wobei β-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. δ-Natri-umsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in erfindungs-gemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 294 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. Kristalline schichtförmige Silikate der oben angegebenen Formel werden von der Fa. Clariant GmbH unter dem Han-delsnamen Na-SKS vertrieben, z.B. Na-SKS-1 (Na₂Si₂₂O₄₅ · xH₂O, Kenyait), Na-SKS-2 (Na₂Si₁₄O₂₉ · xH₂O, Magadiit), Na-SKS-3 (Na₂Si₈O₁₇ · xH₂O) oder Na-SKS-4 (Na₂Si₄O₉ · xH₂O, Makatit). Von diesen eignen sich vor allem Na-SKS-5 (α-Na₂Si₂O₅), Na-SKS-7 (β-Na₂Si₂O₅, Natrosilit), Na-SKS-9 (NaHSi₂O₅ · 3H₂O), Na-SKS-10 (NaHSi₂O₅ · 3H₂O, Kane-mit), Na-SKS-11 (t-Na₂Si₂O₅) und Na-SKS-13 (NaHSi₂O₅), insbesondere aber Na-SKS-6 (δ-Na₂Si₂O₅). Einen Überblick über kristalline Schichtsilikate geben zum Beispiel die im "Hoechst High Chem Magazin 14/1993" auf den Seiten 33 - 38 und in "Seifen-Öle-Fette-Wachse, 116 Jahrgang, Nr. 20/1990" auf den Seiten 805 - 808 veröffentlichten Artikel. In einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel setzt man ein granulares Compound aus kristallinem Schicht-silikat und Citrat, aus kristallinem Schichtsilikat und oben genannter (co-)polymerer Polycarbonsäure, wie es zum Beispiel in der deutschen Patentanmeldung DE 198 19 187 beschrieben ist, oder aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel in der internationalen Patentanmeldung WO 95/22592 beschrieben ist oder wie es beispielsweise unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist.

[0036] Buildersubstanzen können in den erfindungsgemäßen Mitteln gegebenenfalls in Mengen bis zu 90 Gew.-%

enthalten sein. Sie sind vorzugsweise in Mengen bis zu 75 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, enthalten.

[0037] Zusätzlich zu den erfindungswesentlichen bleichaktivierenden Acetonitril-Derivaten gemäß Formel I können bekannte konventionelle Bleichaktivatoren, das heißt 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 Tetraacetythyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoilsuccinimid (NOSI), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 und WO 95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige konventionelle Bleichaktivatoren sind gewünschtenfalls im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 7 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

[0038] Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0 446 982 und EP 0 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 267 bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 411 bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0 272 030 beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift EP 0 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift EP 0 443 651 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 0 458 397, EP 0 458 398, EP 0 549 271, EP 0 549 272, EP 0 544 490 und EP 0 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 13 103 und der internationalen Patentanmeldung WO 95/27775 bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallsalze und/oder -komplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden gewünschtenfalls in üblichen Mengen, vorzugsweise bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, eingesetzt. Zu den besonders bevorzugten Bleichkatalysatorkomplexen gehören Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, beispielsweise $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ und/oder $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$. In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung enthalten die Mittel zusätzlich zu dem teilchenförmig konfektionierten Bleichaktivator gemäß Formel I eine bleichverstärkende Wirkstoffkombination, die gemäß der europäischen Patentanmeldung EP 0 832 969 durch inniges Vermischen eines wasserlöslichen Salzes eines zweiwertigen Übergangsmetall, ausgewählt aus Cobalt, Eisen, Kupfer und Ruthenium sowie deren Mischungen, eines wasserlöslichen Ammoniumsalzes und gegebenenfalls eines Oxidationsmittels auf Persauerstoffbasis sowie inerten Trägermaterials erhältlich ist, in Mengen von vorzugsweise 0,25 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%; eine bevorzugte Verwendung des teilchenförmig konfektionierten Bleichaktivators gemäß Formel I findet in Gegenwart einer derartigen Wirkstoffkombination statt.

[0039] Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Mittel Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Pullulanasen, Mannanasen, Xylanasen, Cutinasen, Lipasen, Hemicellulasen und Cellulasen enthalten, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Esperase®, Savinase®, Purafect® OxP und/oder Durazym®, Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Purafect® OxAm, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®, Cellulasen wie Celluzyme®, Ecostone® und/oder Carezyme®. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92/11347 oder WO

94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 2 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme, wie zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/02597, WO 94/02618, WO 94/18314, WO 94/23053 oder WO 95/07350, bekannt, eingesetzt werden.

[0040] Zu den für den Einsatz in erfindungsgemäßen Textilwaschmitteln in Frage kommenden Farbübertragungsinhibitoren gehören insbesondere Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylimidazole, polymere N-Oxide wie Poly-(vinylpyridin-N-oxid) und Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol.

[0041] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, 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 andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxylalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

[0042] Zur Verstärkung der Reinigungsleistung können insbesondere die erfindungsgemäßen Waschmittel schmutzablösevermögende Polymere, sogenannte soil-release-Polymere, enthalten, die in der Regel aus Carbonsäureeinheiten und gegebenenfalls polymeren Dioleinheiten zusammengesetzt sind und zum Beispiel Ethylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalat-Gruppen enthalten. Andere Monomereinheiten, beispielsweise Propylenglykol, Polypropylenglykol, Alkyl- oder Alkenylendicarbonsäuren, Isophthalsäure, carboxy- oder sulfosubstituierte Phthalsäureisomere können im schmutzablösevermögenden Polymer enthalten sein. Auch endgruppenverschlossene Derivate, das heißt Polymere, die weder freie Hydroxylgruppen noch freie Carboxylgruppen aufweisen, sondern beispielsweise C₁₋₄-Alkylgruppen tragen oder mit einbasigen Carbonsäuren, beispielsweise Benzoesäure oder Sulfobenzoesäure, endständig verestert sind, können eingesetzt werden. Geeignet sind auch die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 241 985 bekannten Polyester, die neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen- und/oder 3-Methoxy-1,2-propylengruppen sowie Glycerineinheiten enthalten und mit C₁- bis C₄-Alkylgruppen endgruppenverschlossen sind, die in den Mitteln der europäischen Patentanmeldung EP 0 253 567 eingesetzten Soil-release-Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat mit einer Molmasse von 900 bis 9000, wobei die Polyethylen glykol-Einheiten Molgewichte von 300 bis 3000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 0,6 bis 0,95 beträgt, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 272 033 bekannten, zumindest anteilig durch C₁₋₄-Alkyl- oder Acylreste endgruppenverschlossenen Polyester mit Polypropylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0 274 907 genannten sulfoethyl-endgruppenverschlossenen terephthalathaltigen Soil-release-Polyester, die durch Sulfonierung ungesättigter Endgruppen hergestellten Soil-Release-Polyester mit Terephthalat-, Alkylenglykol- und Poly-C₂₋₄-Glykol-Einheiten der europäischen Patentanmeldung EP 0 357 280, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 398 133 bekannten kationischen Soil-release-Polyester mit Amin-, Ammonium- und/oder Aminoxyd-Gruppen und die kationischen Soil-release-Polyester mit ethoxylierten, quaternierten Morpholin-Einheiten der europäischen Patentanmeldung EP 0 398 137. Gleichfalls geeignet sind Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylen glykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt und deren Einsatz in Waschmitteln in der deutschen Patentschrift DE 28 57 292 beschrieben ist, sowie Polymere mit Molgewicht 15 000 bis 50 000 aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, wobei die Polyethylen glykol-Einheiten Molgewichte von 1000 bis 10 000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 2:1 bis 6:1 beträgt, die gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 33 24 258 in Waschmitteln eingesetzt werden können.

[0043] Erfindungsgemäße Textilwaschmittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind zum Beispiel 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 MorpholinoGruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methanolaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

[0044] Sofern die Mittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, insbesondere etwa 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-% einer schaumregulierenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffine, Parafin-Alkohol-Kombinationen, hydrophobierter Kieselsäure, der Bisfettsäureamide, und sonstiger weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden. Weitere fakultative Inhaltsstoffe in den erfindungsgemäßen Mitteln sind zum Beispiel Parfümöle.

[0045] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst erge-

benden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, enthalten.

[0046] Um den Zerfall erfindungsgemäßer Mittel, insbesondere wenn diese als hochverdichtete Formkörper vorliegen, zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln beziehungsweise Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt "*Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie*" (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen. Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng" mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserezutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginat oder Casein-Derivate. In bevorzugten Verfahrensvarianten enthalten die zu Tabletten zu verpressenden Vorgemische 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% und insbesondere 2 bis 4 Gew.-% eines Desintegrationshilfsmittels, jeweils bezogen auf das Vorgemisch. Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Reinigungsmittelformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% und insbesondere 2 bis 4 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel eingesetzt, sondern in Abmischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist. Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 μ m aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 μ m kompaktierbar sind.

[0047] Die erfindungsgemäßen Mittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung der thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere Enzyme, Bleichmittel und der Bleichaktivator zu rechnen sind, hergestellt werden können.

[0048] Die Herstellung erfindungsgemäßer Mittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 800 bis 1000 g/l kann dadurch erfolgen, daß man in einer ersten Verfahrensteilstufe die BuilderKomponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Mittels, darunter den teilchenförmig konfektionierten Bleichkatalysator gemäß Formel I, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

[0049] In einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel liegen diese in Form verpresster Körper, insbesondere Tabletten, vor, zu deren Herstellung man ein Vorgemisch, das alle oben für erfindungsgemäße Mittel geeignete Inhaltsstoffe enthalten kann, verpresst. Das Vorgemisch kann wie vorstehend beschrieben aus den unterschiedlichsten Substanzen zusammengesetzt sein. Unabhängig von der Zusammensetzung der zu verpressenden Vorgemische können physikalische Parameter der Vorgemische so gewählt werden, daß vorteilhafte Formkörpereigenschaften resultieren. So weisen in bevorzugten Varianten die zu verpressenden teilchenförmigen Vorgemische Schüttgewichte oberhalb

von 600 g/l, vorzugsweise oberhalb von 700 g/l und insbesondere oberhalb von 800 g/l auf.

[0050] Auch die Partikelgröße in den zu verpressenden Vorgemischen kann zur Erlangung vorteilhafter Formkörpereigenschaften eingestellt werden. In bevorzugten Verfahren weist das verpreßte teilchenförmige Vorgemisch eine Teilchengrößenverteilung auf, bei der weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 7,5 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% der Teilchen größer als 1600 µm oder kleiner als 200 µm sind. Hierbei sind engere Teilchengrößenverteilungen weiter bevorzugt. Besonders vorteilhafte Varianten sind dabei dadurch gekennzeichnet, daß das zu verpressende teilchenförmige Vorgemisch eine Teilchengrößenverteilung aufweist, bei der mehr als 30 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 40 Gew.-% und insbesondere mehr als 50 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße zwischen 600 und 1000 µm aufweisen.

[0051] Zur Herstellung tablettenförmiger Formkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in die vier Abschnitte Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

[0052] Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemischs erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemischs. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen wegbefördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können.

[0053] Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzenter Scheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzenter Scheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren je nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

[0054] Für größere Durchsätze wählt man in der Regel Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizentisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizentisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizentisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeirollen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht. Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punkttabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punkttabletten die Oberseite des Kerns beziehungsweise der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum

Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlaufablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

[0055] Geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen GmbH, Berlin, Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH) sowie Courtoy N.V., Halle (BE/LU). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D.

[0056] Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

[0057] Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Dosierkammer handelsüblicher Geschirrspülmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden können, von wo aus sie während des Reinigungsvorgangs freigesetzt werden. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Reinigungsmittelformkörper über Dosierhilfen problemlos möglich.

[0058] Nach dem Verpressen weisen die Formkörper eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Meßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt}$$

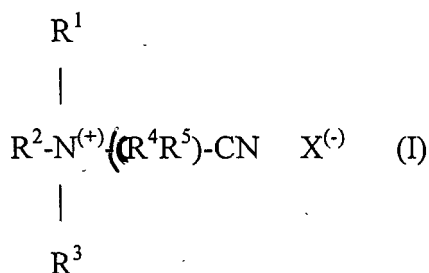
[0059] Hierin steht σ für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe des Formkörpers.

[0060] Bei der Herstellung verpresster Formkörper ist man nicht darauf beschränkt, daß lediglich ein teilchenförmiges Vorgemisch zu einem Formkörper verpreßt wird. Vielmehr läßt sich das Verfahren auch dahingehend erweitern, daß man in an sich bekannter Weise mehrschichtige Formkörper herstellt, indem man zwei oder mehrere Vorgemische bereitet, die aufeinander verpreßt werden. Hierbei wird das zuerst eingefüllte Vorgemisch leicht vorverpreßt, um eine glatte und parallel zum Formkörperboden verlaufende Oberseite zu bekommen, und nach Einfüllen des zweiten Vorgemischs zum fertigen Formkörper endverpreßt. Bei drei- oder mehrschichtigen Formkörpern erfolgt nach jeder Vorgemisch-Zugabe eine weitere Vorverpressung, bevor nach Zugabe des letzten Vorgemischs der Formkörper endverpreßt wird.

[0061] Aufgrund des zunehmenden technischen Aufwands sind in der Praxis maximal zweischichtige Formkörper bevorzugt. Dabei können aus der Aufteilung bestimmter Inhaltsstoffe auf die einzelnen Schichten Vorteile erzielt werden. So ist es möglich, einen zweischichtigen Formkörper herzustellen, indem zwei unterschiedliche teilchenförmige Vorgemische aufeinander gepreßt werden, von denen eines ein oder mehrere Bleichmittel und das andere den teilchenförmig konfektionierten Bleichaktivator gemäß Formel I enthält, so daß das entstehende Mittel in einer Schicht das Bleichmittel in Form der insbesondere anorganischen Persauerstoffverbindung und in der zweiten Schicht den teilchenförmig konfektionierten Bleichaktivator gemäß Formel I aufweist. Durch den Einsatz des Bleichaktivators in erfindungsgemäß teilchenförmig konfektionierter Form ist es jedoch auch problemlos möglich, das Bleichmittel und den Bleichaktivator in die gleiche Schicht einzuarbeiten und weitere empfindliche Bestandteile, insbesondere Enzyme, in eine separate zweite Schicht des Formkörpers einzuarbeiten.

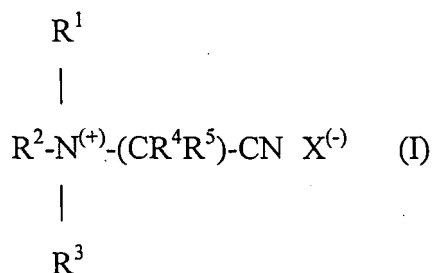
Patentansprüche

1. Verwendung von mit Hilfe anorganischer Trägermaterialien, welche Silikat enthalten, teilchenförmig konfektionierten Verbindungen der allgemeinen Formel I,



in der R^1 für -H, -CH₃, einen C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R^2 für -CH₂-CN steht und R^3 ausgewählt ist aus -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, R^4 und R^5 unabhängig voneinander eine voranstehend für R^1 , R^2 oder R^3 angegebene Bedeutung haben und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, welches aus den Halogeniden, wie Chlorid, Fluorid, Iodid und Bromid, Nitrat, Hydroxid, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Hexafluorophosphat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Sulfat, Hydrogensulfat, Chlorat, Perchlorat, Formiat, Acetat, Citrat, Ethosulfat, oder Methosulfat oder Mischungen aus diesen ausgewählt wird, als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in festen Textilwaschmitteln, die in im wesentlichen wäßrigen Waschlösungen zum Einsatz kommen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** Trägermaterial eine innere Oberfläche im Bereich von 10 m²/g bis 500 m²/g, insbesondere 100 m²/g bis 450 m²/g aufweist.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Trägermaterial Silikat aus der Gruppe umfassend Alkalisilikate, Kieselsäuren, Kieselgele und Tone sowie deren Gemische enthält.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** in der teilchenförmigen Konfektionierungsform 10 bis 50 Gew.-Teile des Trägermaterials und 50 bis 90 Gew.-Teile der Verbindung gemäß Formel I vorliegen.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die zu aktivierende Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische ausgewählt wird.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** gleichzeitig eine bleichverstärkende Wirkstoffkombination, die durch inniges Vermischen eines wasserlöslichen Salzes eines zweiwertigen Übergangsmetall, ausgewählt aus Cobalt, Eisen, Kupfer und Ruthenium sowie deren Mischungen, eines wasserlöslichen Ammoniumsalzes und gegebenenfalls eines Oxidationsmittels auf Persauerstoffbasis sowie inerten Trägermaterials erhältlich ist, anwesend ist.
7. Festes Waschmittel, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 6 Gew.-% einer mit Hilfe anorganischer Trägermaterialien, welche Silikat enthalten, teilchenförmig konfektionierter Verbindung der allgemeinen Formel I



in der R¹ für -H, -CH₃, einen C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R² für -CH₂-CN steht und R³ ausgewählt ist aus -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander eine voranstehend für R¹, R² oder R³ angegebene Bedeutung haben und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, welches aus den Halogeniden, wie Chlorid, Fluorid, Iodid und Bromid, Nitrat, Hydroxid, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Hexafluorophosphat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Sulfat, Hydrogensulfat, Chlorat, Perchlorat, Formiat, Acetat, Citrat, Ethosulfat, oder Methosulfat oder Mischungen aus diesen ausgewählt wird neben üblichen, mit der Verbindung gemäß Formel I verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

8. Mittel nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** es eine Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische enthält.

9. Mittel nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich zu den Verbindungen gemäß Formel 1 0,5 Gew.-% bis 7 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren abspaltende Verbindungen anwesend sind.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zusätzlich zu den Verbindungen gemäß Formel I eine bleichverstärkende Wirkstoffkombination, die durch inniges Vermischen eines wasserlöslichen Salzes eines zweiwertigen Übergangsmetall, ausgewählt aus Cobalt, Eisen, Kupfer und Ruthenium sowie deren Mischungen, eines wasserlöslichen Ammoniumsalzes und gegebenenfalls eines Oxidationsmittels auf Persauerstoffbasis sowie inerten Trägermaterials erhältlich ist, enthält.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich zu der Verbindung gemäß Formel I bleichkatalysierende Übergangsmetallsalze oder -komplexe, insbesondere in Mengen von 0,0025 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, anwesend sind.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** es als tablettenförmiger Formkörper vorliegt.

13. Mittel nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** der tablettenförmige Formkörper zweischichtig ist.

14. Mittel nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** es in einer Schicht das Bleichmittel in Form der insbesondere anorganischen Persauerstoffverbindung und in der zweiten Schicht den mit Hilfe anorganischer Trägermaterialien, welche insbesondere Silikat enthalten, teilchenförmig konfektionierten Bleichaktivator gemäß Formel I aufweist.

15. Mittel nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** es das Bleichmittel in Form der insbesondere anorganischen Persauerstoffverbindung und den mit Hilfe anorganischer Trägermaterialien, welche insbesondere Silikat enthalten, teilchenförmig konfektionierten Bleichaktivator gemäß Formel I in der gleichen Schicht und weitere empfindliche Bestandteile, insbesondere Enzyme, in einer zweiten Schicht aufweist.

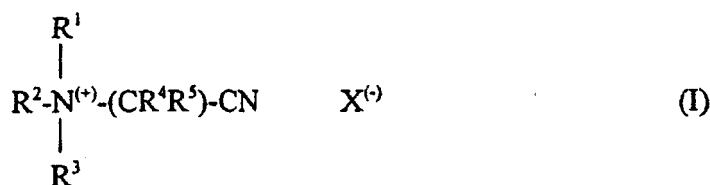
Claims

1. Use of compounds of the general formula I, formulated to be particle-shaped using inorganic carrier materials which contain silicate,



in which R^1 is -H, -CH₃, a C₂₋₂₄-alkyl or -alkenyl radical, a substituted C₂₋₂₄-alkyl or -alkenyl radical with at least one substituent from the group -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, an alkyl- or alkenylaryl radical with a C₁₋₂₄-alkyl group, or is a substituted alkyl- or alkenylaryl radical with a C₁₋₂₄-alkyl group and at least one further substituent on the aromatic ring, R^2 is -CH₂-CN and R^3 is chosen from -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH where $n = 1, 2, 3, 4, 5$ or 6 , R^4 and R^5 , independently of one another, have a meaning given above for R^1 , R^2 or R^3 , and X is a charge-balancing anion, which is chosen from the halides, such as chloride, fluoride, iodide and bromide, nitrate, hydroxide, phosphate, hydrogen phosphate, dihydrogen phosphate, pyrophosphate, metaphosphate, hexafluorophosphate, carbonate, hydrogen carbonate, sulfate, hydrogen sulfate, chlorate, perchlorate, formate, acetate, citrate, ethosulfate or methosulfate or mixtures thereof, as activators for, in particular inorganic, peroxygen compounds in solid textile detergents which are used in essentially aqueous washing solutions.

2. Use according to Claim 1, **characterized in that** the carrier material has an internal surface area in the range from 10 m²/g to 500 m²/g, in particular 100 m²/g to 450 m²/g.
3. Use according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the carrier material contains silicate from the group consisting of alkali metal silicates, silicas, silica gels and clays, and mixtures thereof.
4. Use according to one of Claims 1 to 3, **characterized in that** in the particle-shaped formulation form, 10 to 50 parts by weight of the carrier material and 50 to 90 parts by weight of the compound according to formula I are present.
5. Use according to one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the peroxygen compound to be activated is chosen from the group consisting of organic peracids, hydrogen peroxide, perborate and percarbonate, and mixtures thereof.
6. Use according to one of Claims 1 to 5, **characterized in that** at the same time a bleach-enhancing active ingredient combination which is obtainable by intimately mixing a water-soluble salt of a divalent transition metal chosen from cobalt, iron, copper and ruthenium and mixtures thereof, a water-soluble ammonium salt and optionally an oxidizing agent based on peroxygen, and also inert carrier material is present.
7. Solid detergent, **characterized in that** it comprises 0.1% by weight to 10% by weight, in particular 0.2% by weight to 6% by weight, of a compound of the general formula I, formulated to be particle-shaped using inorganic carrier materials which contain silicate



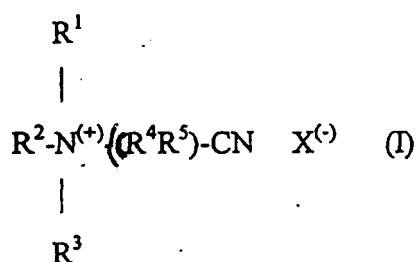
in which R^1 is -H, -CH₃, a C₂₋₂₄-alkyl or -alkenyl radical, a substituted C₂₋₂₄-alkyl or -alkenyl radical with at least one substituent from the group -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, an alkyl- or alkenylaryl radical with a C₁₋₂₄-alkyl group, or is a substituted alkyl- or alkenylaryl radical with a C₁₋₂₄-alkyl group and at least one further substituent on the aromatic ring, R^2 is -CH₂-CN and R^3 is chosen from -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH where $n = 1, 2, 3, 4, 5$ or 6 , R^4 and R^5 , independently of one another, have a meaning given above for R^1 , R^2 or R^3 , and X is a charge-balancing anion, which is chosen from the halides, such as chloride, fluoride, iodide and bromide,

nitrate, hydroxide, phosphate, hydrogen phosphate, dihydrogen phosphate, pyrophosphate, metaphosphate, hexafluorophosphate, carbonate, hydrogen carbonate, sulfate, hydrogen sulfate, chlorate, formate, acetate, citrate, ethosulfate or methosulfate or mixtures thereof, in addition to customary ingredients compatible with the compound according to formula I.

8. Composition according to Claim 7, **characterized in that** it comprises a peroxygen compound from the group consisting of organic peracids, hydrogen peroxide, perborate and percarbonate, and mixtures thereof.
9. Composition according to Claim 7 or 8, **characterized in that**, in addition to the compounds according to formula I, 0.5% by weight to 7% by weight of compounds which release peroxocarboxylic acids under perhydrolysis conditions are present.
10. Composition according to one of Claims 7 to 9, **characterized in that**, in addition to the compounds according to formula I, it comprises a bleach-enhancing active ingredient combination which is obtainable by intimately mixing a water-soluble salt of a divalent transition metal chosen from cobalt, iron, copper and ruthenium, and mixtures thereof, a water-soluble ammonium salt and optionally an oxidizing agent based on peroxygen, and an inert carrier material.
11. Composition according to one of Claims 7 to 9, **characterized in that**, in addition to the compound according to formula I, bleach-catalyzing transition metal salts or complexes are present, in particular in amounts of from 0.0025% by weight to 0.5% by weight.
12. Composition according to one of Claims 7 to 11, **characterized in that** it is in the form of tablet-shaped bodies.
13. Composition according to Claim 12, **characterized in that** the tablet-shaped body has two layers.
14. Composition according to Claim 13, **characterized in that**, in one layer, it has the bleaching agent in the form of the, in particular inorganic, peroxygen compound and, in the second layer, the bleach activator according to formula I formulated to be particle-shaped using inorganic carrier materials which contain, in particular, silicate.
15. Composition according to Claim 13, **characterized in that** it has the bleaching agent in the form of the, in particular inorganic, peroxygen compound and the bleach activator according to formula I formulated to be particle-shaped using inorganic carrier materials which contain, in particular, silicate in the same layer, and further sensitive constituents, in particular enzymes, in a second layer.

Revendications

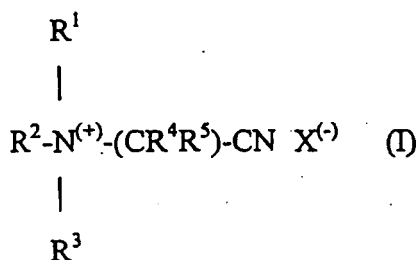
1. Utilisation de composés confectionnés sous forme de particules à l'aide de matériaux support inorganiques qui contiennent du silicate, de formule générale I,



dans laquelle R^1 représente -H, -CH₃, un radical C₂₋₂₄-alkyle ou C₂₋₂₄-alcényle, un radical C₂₋₂₄-alkyle ou C₂₋₂₄-alcényle substitué avec au moins un substituant du groupe formé par -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, un radical alkylaryle ou alcénylaryle avec un groupe C₁₋₂₄-alkyle, ou un groupe alkylaryle ou alcénylaryle substitué avec un groupe C₁₋₂₄-alkyle et au moins un autre substituant sur le cycle aromatique, R^2 représente -CH₂-CN et R^3 est choisi dans le groupe formé par -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH avec n = 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, R^4 et R^5 présentent, indépendamment l'un de l'autre, une signification indiquée ci-dessus pour R^1 , R^2 ou R^3 et

X est un anion équilibrant la charge, qui est choisi parmi les halogénures, tels que le chlorure, le fluorure, l'iodure et le bromure, le nitrate, l'hydroxyde, le phosphate, l'hydrogénophosphate, le dihydrogénophosphate, le pyrophosphate, le métaphosphate, l'hexafluorophosphate, le carbonate, l'hydrogénocarbonate, le sulfate, l'hydrogénosulfate, le chlorate, le perchlorate, le formiate, l'acétate, le citrate, l'éthosulfate, ou le méthosulfate ou des mélanges de ceux-ci, comme activateurs pour des composés peroxygénés en particulier inorganiques dans des agents de lavage solides pour textiles, qui sont essentiellement utilisés dans des solutions de lavage aqueuses.

2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le matériau support présente une surface interne dans la plage de 10 m²/g à 500 m²/g, en particulier de 100 m²/g à 450 m²/g.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le matériau support contient un silicate du groupe formé par les silicates alcalins, les silices, les gels siliciques et les argiles ainsi que leurs mélanges.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** la forme de confection en particules comprend 10 à 50 parties en poids du matériau support et 50 à 90 parties en poids du composé selon la formule I.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** le composé peroxygéné à activer est choisi dans le groupe formé par les peracides organiques, le peroxyde d'hydrogène, le perborate et le percarbonate ainsi que leurs mélanges.
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce qu'**une combinaison de substances actives renforçant le blanchiment, qui peut être obtenue par mélange intime d'un sel soluble dans l'eau d'un métal de transition divalent, choisi parmi le cobalt, le fer, le cuivre et le ruthénium ainsi que leurs mélanges, d'un sel d'ammonium soluble dans l'eau et le cas échéant d'un oxydant à base de peroxygène ainsi que d'un matériau support inerte, est présente simultanément.
7. Agent de lavage solide, **caractérisé en ce qu'il** contient 0,1% en poids à 10% en poids, en particulier 0,2% en poids à 6% en poids d'un composé confectionné sous forme de particules à l'aide de matériaux support inorganiques qui contiennent du silicate, de formule générale I



dans laquelle R¹ représente -H, -CH₃, un radical C₂₋₂₄-alkyle ou C₂₋₂₄-alcényle, un radical C₂₋₂₄-alkyle ou C₂₋₂₄-alcényle substitué avec au moins un substituant du groupe formé par -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, un radical alkylaryle ou alcénylaryle avec un groupe C₁₋₂₄-alkyle, ou un groupe alkylaryle ou alcénylaryle substitué par un groupe C₁₋₂₄-alkyle et au moins un autre substituant sur le cycle aromatique, R² représente -CH₂-CN et R³ est choisi dans le groupe formé par -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH avec n = 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, R⁴ et R⁵ présentent, indépendamment l'un de l'autre, une signification indiquée ci-dessus pour R¹, R² ou R³ et X est un anion équilibrant la charge, qui est choisi parmi les halogénures, tels que le chlorure, le fluorure, l'iodure et le bromure, le nitrate, l'hydroxyde, le phosphate, l'hydrogénophosphate, le dihydrogénophosphate, le pyrophosphate, le métaphosphate, l'hexafluorophosphate, le carbonate, l'hydrogénocarbonate, le sulfate, l'hydrogénosulfate, le chlorate, le perchlorate, le formiate, l'acétate, le citrate, l'éthosulfate, ou le méthosulfate ou des mélanges de ceux-ci, en plus des constituants usuels compatibles avec le composé selon la formule I.

8. Agent selon la revendication 7, **caractérisé en ce qu'il** contient un composé peroxygéné du groupe formé par les peracides organiques, le peroxyde d'hydrogène, le perborate et le percarbonate ainsi que leurs mélanges.

9. Agent selon la revendication 7 ou 8, **caractérisé en ce qu'il** contient, en plus des composés selon la formule 1, 0,5% en poids à 7% en poids de composés dissociant des acides peroxocarboxyliques dans les conditions de perhydrolyse.

5 10. Agent selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, **caractérisé en ce qu'il** contient, en plus des composés selon la formule I, une combinaison de substances actives renforçant le blanchiment, qui peut être obtenue par mélange intime d'un sel soluble dans l'eau d'un métal de transition divalent, choisi parmi le cobalt, le fer, le cuivre et le ruthénium ainsi que leurs mélanges, d'un sel d'ammonium soluble dans l'eau et le cas échéant d'un oxydant à base de peroxygène ainsi que d'un matériau support inerte.

10 11. Agent selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, **caractérisé en ce qu'il** contient, en plus du composé selon la formule I, des sels ou des complexes de métal de transition catalysant le blanchiment, en particulier en des quantités de 0,0025% en poids à 0,5% en poids.

15 12. Agent selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, **caractérisé en ce qu'il** se trouve sous forme de corps façonnés en forme de comprimés.

13. Agent selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** le corps façonné en forme de comprimés est à deux couches.

20 14. Agent selon la revendication 13, **caractérisé en ce qu'il** présente dans une couche l'agent de blanchiment sous forme du composé peroxygéné en particulier inorganique et dans la deuxième couche l'activateur de blanchiment confectionné sous forme de particules à l'aide de matériaux support inorganiques qui contiennent en particulier du silicate, selon la formule 1.

25 15. Agent selon la revendication 13, **caractérisé en ce qu'il** présente l'agent de blanchiment sous forme du composé peroxygéné en particulier inorganique et l'activateur de blanchiment confectionné sous forme de particules à l'aide de matériaux support inorganiques qui contiennent en particulier du silicate, selon la formule 1 dans la même couche et d'autres constituants sensibles, en particulier des enzymes, dans une deuxième couche.

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 9823719 A [0005]
- EP 0055100 A [0007]
- EP 0481547 A [0008]
- WO 9823531 A [0009]
- EP 0300305 A [0027]
- WO 9507331 A [0027]
- JP 58217598 A [0027]
- WO 9013533 A [0027]
- DE 4321022 [0027]
- DE 19503061 [0027]
- DE 19513391 [0028]
- WO 9519953 A [0028]
- WO 9519954 A [0028]
- WO 9519955 A [0028]
- US 3234258 A [0029]
- US 5075041 A [0029]
- EP 0625992 A [0032]
- WO 9218542 A [0032]
- EP 0232202 A [0032]
- DE 4221381 [0032]
- DE 4300772 [0032]
- DE 4303320 [0032]
- DE 4417734 [0032]
- DE 2412837 [0034]
- EP 0425427 A [0035]
- EP 0164514 A [0035]
- WO 9108171 A [0035]
- JP 4238809 A [0035]
- JP 4260610 A [0035]
- EP 0548599 A [0035]
- EP 0502325 A [0035]
- EP 0452428 A [0035]
- EP 0436835 A [0035]
- EP 0164552 A [0035]
- EP 0294753 A [0035]
- DE 19819187 [0035]
- WO 9522592 A [0035]
- DE 19616693 [0037]
- DE 19616767 [0037]
- EP 0525239 A [0037]
- WO 9427970 A [0037]
- WO 9428102 A [0037]
- WO 9428103 A [0037]
- WO 9500626 A [0037]
- WO 9514759 A [0037]
- WO 9517498 A [0037]
- DE 19616769 [0037]
- DE 19616770 [0037]
- WO 9514075 A [0037]
- DE 4443177 [0037]
- EP 0446982 A [0038]
- EP 0453003 A [0038]
- DE 19529905 [0038]
- DE 19620267 [0038]
- DE 19536082 [0038]
- DE 19605688 [0038]
- DE 19620411 [0038]
- DE 4416438 [0038]
- EP 0272030 A [0038]
- EP 0693550 A [0038]
- EP 0392592 A [0038]
- EP 0443651 A [0038]
- EP 0458397 A [0038]
- EP 0458398 A [0038]
- EP 0549271 A [0038]
- EP 0549272 A [0038]
- EP 0544490 A [0038]
- EP 0544519 A [0038]
- DE 19613103 [0038]
- WO 9527775 A [0038]
- EP 0832969 A [0038]
- WO 9211347 A [0039]
- WO 9423005 A [0039]
- WO 9402597 A [0039]
- WO 9402618 A [0039]
- WO 9418314 A [0039]
- WO 9423053 A [0039]
- WO 9507350 A [0039]
- EP 0241985 A [0042]
- EP 0253567 A [0042]
- EP 0272033 A [0042]
- EP 0274907 A [0042]
- EP 0357280 A [0042]
- EP 0398133 A [0042]
- EP 0398137 A [0042]
- DE 2857292 [0042]
- DE 3324258 [0042]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- ABRAHAM. *Progr. Phys. Org. Chem.*, 1974, vol. 11, 1ff [0012]

EP 1 305 384 B1

- **ARNETT.** *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, vol. 102, 5892ff **[0012]**
- *Hoechst High Chem Magazin* 14/1993, 33-38 **[0035]**
- *Seifen-Öle-Fette-Wachse*, 116 Jahrgang, Nr. 20/1990, 805-808 **[0035]**
- *Auflage*, vol. 6, 4440 **[0046]**
- *Auflage*, 1987, 182-184 **[0046]**