

(19)



(11)

EP 1 803 801 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.07.2007 Patentblatt 2007/27

(51) Int Cl.:
C11D 3/33 ^(2006.01) **C11D 1/66** ^(2006.01)
C11D 1/72 ^(2006.01) **C11D 3/37** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06100033.7**

(22) Anmeldetag: **03.01.2006**

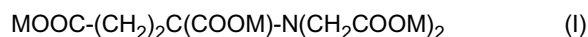
(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• **Seebeck, Tanja Carina**
64625, Bensheim (DE)
• **Witteler, Helmut**
67157, Wachenheim (DE)
• **Schönherr, Michael**
67227, Frankenthal (DE)
• **Hartmann, Markus**
67434, Neustadt (DE)
• **Kissau, Lars Dr.**
67157 Wachenheim (DE)

(54) **Mischpulver oder Mischgranulat auf Basis von Glutaminsäure-N,N-diessigsäure und ihren Salzen**

(57) Beschrieben wird ein Mischpulver oder Mischgranulat, enthaltend mindestens 80 Gew.-% eines Gemisches aus
(a) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines Glutaminsäure-N,N-diessigsäure-Derivats der allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung

M Wasserstoff, Ammonium, Alkalimetall,

(b) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines Polyethylenglykols oder mindestens eines nichtionischen Tensids oder einer Mischung davon oder eines Polymers ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylalkoholen, Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyalkylenglykolen und Derivaten davon,

Verfahren zur Herstellung dieser Mischpulver oder Mischgranulate, die Verwendung dieser Mischpulver oder Mischgranulate, sowie ein festes Waschmittel und ein festes Geschirreinigungsmittel, enthaltend das erfindungsgemäße Mischpulver oder Mischgranulat.

EP 1 803 801 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Mischpulver oder Mischgranulat auf Basis von Glutaminsäure-N,N-diessigsäure oder ihren Salzen.

[0002] Zur Herstellung von Waschmitteln, insbesondere Textilwaschmitteln, oder Reinigungsmitteln, insbesondere Geschirrrreinigungsmitteln, können feste oder flüssige Formulierungen gewählt werden. Feste Formulierungen können beispielsweise als Pulver oder Granulate vorliegen. Die Herstellung von einzelnen pulver- oder granulatförmigen Waschmittelbestandteilen oder Bestandteilmischungen kann je nach Art der Bestandteile schwierig oder unmöglich sein. Die Pulver oder Granulate dürfen bei der Herstellung, beim Mischen und beim Lagern der Mittel nicht zusammenbacken und die Streu- oder Rieselfähigkeit des Pulvers oder Granulats nicht beeinträchtigen.

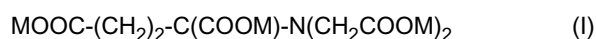
[0003] Der Einsatz von Chelatbildnern in Waschmitteln in fester Form ist bekannt. Die WO 95/29216 betrifft Detergenspulverzusammensetzungen, die einen Metallion-Chelat-Komplex und ein anionisches funktionalisiertes Polymer enthalten. Das Detergenspulver enthält einen Komplex aus einem Chelatbildner und einem Metallion, ausgewählt aus Magnesium, Calcium, Strontium, Zink und Aluminium sowie ein Polymer, das insbesondere Carboxylgruppen aufweist. Das Pulver wird durch Sprühtrocknen hergestellt. Die Chelatbildner können dabei aus einer Vielzahl von Verbindungen ausgewählt sein, Glutaminsäure-N,N-diessigsäure und ihre Salze sind jedoch nicht erwähnt. Unter den verwendbaren Polymeren sind Polycarboxylate aufgeführt, die wasserlösliche Salze von Homo- und Copolymeren von aliphatischen Carbonsäuren enthalten.

[0004] Auch die EP-A-0 618 289 betrifft hochaktive granulatförmige Detergenszusammensetzungen, die Chelate und Polymere enthalten. Die Zusammensetzung weist ein anionisches Tensid, einen Chelatbildner und ein Polymer oder Copolymer auf. Die Chelatbildner können wiederum aus einer Vielzahl von Verbindungen ausgewählt sein. Glutaminsäure-N,N-diessigsäure und ihre Salze sind jedoch nicht aufgeführt. Unter den Polymeren sind insbesondere Polycarboxylate wie Polyacrylate aufgeführt.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Glutaminsäure-N,N-diessigsäure oder ihre Salze enthaltenden Mischpulvern oder Mischgranulaten für die Verwendung in festen Wasch- und Reinigungsmitteln. Dabei soll insbesondere die Schütt- und Rieselfähigkeit der Pulver oder Granulate erhalten bleiben.

[0006] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Mischpulver oder Mischgranulat, enthaltend mindestens 80 Gew.-% eines Gemisches aus

(a) 5 bis 95 Gew.-% Glutaminsäure-N,N-diessigsäure und/oder ein oder mehrere ihrer Salze der allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung

M H, NH₄, Alkalimetall

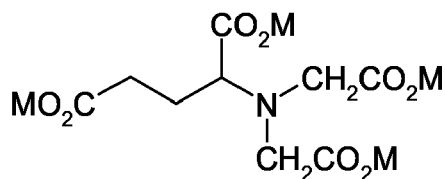
(b) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines Polyethylenglykols oder mindestens eines nichtionischen Tensids oder einer Mischung davon oder eines Polymers ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylalkoholen, Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyalkylenglykolen und Derivaten davon.

[0007] Der verbleibende Mengenanteil kann auf weitere Hilfsstoffe entfallen, wie übliche Waschmittelzusatzstoffe oder Füllstoffe. Vorzugsweise besteht die Mischung im Wesentlichen, besonders bevorzugt nur aus den Komponenten (a) und (b).

[0008] In einer Ausführungsform enthält das Gemisch als Komponente (b) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines Polyethylenglykols oder mindestens eines nichtionischen Tensids oder einer Mischung davon.

[0009] Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass eine Kombination von Alkalimetallsalzen von Glutaminsäure-N,N-diessigsäure mit mindestens einem Polyethylenglykol oder mindestens einem nichtionischen Tensid oder einer Mischung davon oder einem Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylalkoholen, Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyalkylenglykolen und Derivaten davon zu Pulvern oder Granulaten führt, die eine geringe Hygroskopizität und ein gutes Lagerverhalten aufweisen und damit vorteilhaft in festen Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden können. Die Mittel sind sehr lagerstabil und auch nach langen Zeiträumen noch schütt- und rieselfähig.

[0010] Geeignete Glutaminsäure-N,N-diessigsäure und ihre Salze sind demnach Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



(I)

in der

M Wasserstoff, Ammonium oder Alkalimetall bedeuten.

[0011] In den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bedeutet M Wasserstoff (H), Ammonium (NH₄) oder ein Alkalimetall (z. B. Li, Na, K), bevorzugt Natrium oder Kalium, besonders bevorzugt Natrium.

[0012] Als Komponente (b) wird mindestens ein Polyethylenglykol oder mindestens ein nichtionisches Tensid oder eine Mischung davon oder ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylalkoholen, Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyalkylenglykolen und Derivaten davon eingesetzt.

[0013] Als Komponente (b) wird bevorzugt ein Polyethylenglykol, besonders bevorzugt mit einem mittleren Molekulargewicht (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) von 500 bis 30000 g/mol eingesetzt.

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform weist das als Komponente (b) eingesetzte Polyethylenglykol OH-Endgruppen und/oder C₁₋₆-Alkyl-Endgruppen auf. Besonders bevorzugt wird in die erfindungsgemäße Mischung als Komponente (b) ein Polyethylenglykol eingesetzt, welches OH- und/oder Methylendgruppen aufweist.

[0015] Bevorzugt weist das in der erfindungsgemäßen Mischung eingesetzte Polyethylenglykol ein Molekulargewicht (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) von 1000 bis 5000 g/mol, ganz besonders bevorzugt von 1200 bis 2000 g/mol auf.

[0016] Als geeignete Verbindungen können als Komponente (b) nichtionische Tenside eingesetzt werden. Diese sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus alkoxylierten, primären Alkoholen, alkoxylierten Fettalkoholen, Alkylglykosiden, alkoxylierten Fettsäurealkylestern, Aminoxiden und Polyhydroxyfettsäureamiden.

[0017] 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 bzw. lineare und verzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 EO, C₉₋₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf ("narrow range ethoxylates", NRE).

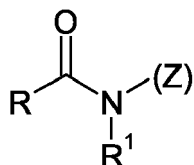
[0018] Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohole mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Hierbei können Blockcopolymere mit EO-PO-Blockeinheiten, bzw. PO-EO-Blockeinheiten eingesetzt werden, aber auch EO-PO-EO-Copolymere bzw. PO-EO-PO-Copolymere. Selbstverständlich sind auch gemischt alkoxylierte nichtionische Tenside einsetzbar, in denen EO- und PO-Einheiten nicht blockweise, sondern statistisch verteilt sind. Solche Produkte sind durch gleichzeitige Einwirkung von Ethylen- und Propylenoxid auf Fettalkohole erhältlich.

[0019] Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G), 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 das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glykose steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0020] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

[0021] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise 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.

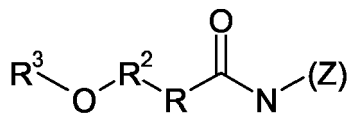
[0022] Weitere nichtionische Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (II)



(II),

in der $\text{RC}=\text{O}$ für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen und (Z) für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 C-Atomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

[0023] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (III)



(III),

in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 C-Atomen, R^2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 C-Atomen und R^3 für H, einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen steht, wobei C_{1-4} -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und (Z) für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte, Derivate dieses Restes. (Z) wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0024] Es werden bevorzugt schwachschäumende, nichtionische Tenside eingesetzt, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Demzufolge sind bevorzugte Mischungen dadurch gekennzeichnet, dass sie nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20 °C, vorzugsweise oberhalb 25 °C, besonders bevorzugt von 25 bis 100 °C, und insbesondere bevorzugt von 30 bis 50 °C, enthalten.

[0025] Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- und Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schaumärmere nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperatur hochviskose nichtionische Tenside eingesetzt, so ist bevorzugt, dass diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur eine wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

[0026] Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende nichtionische Tenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten nichtionischen Tenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche nichtionischen (PO/EO/PO)-Tenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes nichtionisches Tensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol, Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

[0028] Ein besonders bevorzugtes, bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes nichtionisches Tensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 C-Atomen (C_{16-20} -Alkohol), vorzugsweise einem C_{18} -Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol, Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen.

Hierunter sind die so genannten "narrow range ethoxylates" (siehe oben) besonders bevorzugt.

[0029] Demnach enthalten besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mischungen ethoxylierte(s), nichtionische(s) Tensid(e), das/die aus C₆₋₂₀-Monohydroxyalkanolen oder C₆₋₂₀-Alkylphenolen oder C₁₆₋₂₀-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde (n).

[0030] Das nichtionische Tensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymer-einheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher nichtionischer Tensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher nichtionischer Tenside aus. Bevorzugte Klarspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ethoxylierte und propoxylierte nichtionische Tenside enthalten, in denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen, enthalten.

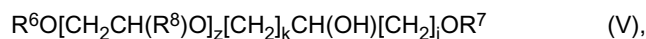
[0031] Weitere besonders bevorzugt einzusetzende nichtionische Tenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

[0032] Die erfindungsgemäße Mischung enthält als weiteres bevorzugtes nichtionisches Tensid eine Verbindung der Formel (IV)



in der R⁴ für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 C-Atomen oder Mischungen hieraus besteht, R⁵ einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 C-Atomen oder Mischungen hieraus bezeichnet, und x für Werte von 0,5 bis 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

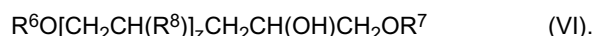
[0033] Weitere bevorzugt einsetzbare nichtionische Tenside sind die endgruppenverschlossenen poly(oxyalkylierten) nichtionischen Tenside der Formel (V)



in der R⁶ und R⁷ für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 C-Atomen stehen, R⁸ für Wasserstoff oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-butylrest steht, z für Werte von 1 bis 30, k und j für Werte von 1 bis 12, vorzugsweise von 1 bis 5 stehen. Wenn der Wert z ≥ 2 ist, kann jedes R⁸ in Formel (V) unterschiedlich sein. R⁶ und R⁷ sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 C-Atomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R⁸ sind Wasserstoff, Methyl- oder Ethyl- besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für z liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

[0034] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R⁸ in Formel (V) unterschiedlich sein, falls z ≥ 2 ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht z beispielsweise für 3, kann der Rest R⁸ ausgewählt werden, um Ethylenoxid-(R⁸ = H) oder Propylenoxid-(R⁸ = CH₃) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergefügt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für z ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigendem z-Wert zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl EO-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl PO-Gruppen einschließt oder umgekehrt.

[0035] Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Alkohole der Formel (V) weisen Werte von k = 1 und j = 1 auf, so dass sich die Formel (V) zu Formel (VI) vereinfacht:



[0036] In Formel (VI) sind R⁶, R⁷ und R⁸ wie in Formel (V) definiert und z steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R⁶ und R⁷ 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R⁸ für Wasserstoff steht und z Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0037] Fasst man die letztgenannten Aussagen zusammen, sind erfindungsgemäße Mischungen bevorzugt, die als nichtionische Tenside endgruppenverschlossene poly(oxyalkylierte) Verbindungen der Formel (V) enthalten, in der R⁶

und R⁷ für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 C-Atomen stehen, R⁸ für Wasserstoff oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-butylrest steht, z für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte von 1 bis 12, vorzugsweise von 1 bis 5 stehen, wobei Tenside der Formel (VI), in der z für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18 steht, besonders bevorzugt sind.

[0038] Ganz besonders bevorzugt liegen in der erfindungsgemäßen Mischung als Komponente (b) nichtionische Tenside vor, die unter dem Handelsnamen Pluronic® von der BASF AG erhältlich sind.

[0039] Der Anteil der Komponente (a) beträgt 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-%. Ein beispielhafter Anteil der Komponente (a) ist 50 Gew.-%. Entsprechend liegt die Komponente (b) in einer Menge von 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% vor. Beispielhaft ist eine Menge von 50 Gew.-%.

[0040] Die erfindungsgemäßen Mischpulver oder Mischgranulate können hergestellt werden durch Mischen beider Komponenten als Pulver und anschließendes Erwärmen der Mischung, insbesondere auf eine Temperatur oberhalb des Schmelz- oder Erweichungspunktes der Komponente (b). Dabei schmilzt Komponente (b) und vermischt sich innig mit Komponente (a). Im anschließenden Kühl- und Formgebungsprozess werden die Pulvereigenschaften wie Partikelgröße und Schüttgewicht eingestellt.

[0041] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischpulver oder Mischgranulate durch Mischen der Komponenten (a) und (b) als Pulver, Erwärmen der Mischung und Einstellen der Pulvereigenschaften im anschließenden Kühl- und Formgebungsprozess.

[0042] Weiterhin ist es möglich, die Komponente (a) mit der bereits aufgeschmolzenen Komponente (b) zu granulieren und anschließend abzukühlen.

[0043] Bei geeigneten Mischungsverhältnissen (a) / (b) kann auch die Komponente (a) in die Schmelze der Komponente (b) eingerührt werden. Die anschließende Erstarrung und Formgebung erfolgt entsprechend der bekannten Verfahren der Schmelzkonfektionierung, beispielsweise durch Prillen oder auf Kühlbändern mit bei Bedarf nachgeschalteten Schritten zur Einstellung der Pulvereigenschaften, wie Mahlung und Siebung.

[0044] Die erfindungsgemäßen Mischpulver oder Mischgranulate können auch hergestellt werden durch Lösen der Komponenten (a) und (b) in einem Lösungsmittel und Sprühtrocknen des erhaltenen Gemisches, wobei sich ein Granulierungsschritt anschließen kann. Dabei können die Komponenten (a) und (b) getrennt gelöst werden, wobei die Lösungen nachfolgend vermischt werden, oder ein Pulvergemisch der Komponenten kann in Wasser gelöst werden. Als Lösungsmittel können alle eingesetzt werden, die die Komponenten (a) und (b) lösen können, bevorzugt werden beispielsweise Alkohole und/oder Wasser, besonders bevorzugt Wasser eingesetzt.

[0045] Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischpulver oder Mischgranulate durch Lösen der Komponenten (a) und (b) in einem Lösungsmittel und Sprühtrocknen des erhaltenen Gemisches, wobei sich ein Granulierungsschritt und/oder ein Schmelzgranulierungsschritt (s.o.) anschließen kann.

[0046] Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Mischpulver oder Mischgranulate zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln, bei der Wäsche von Textilien oder bei der Reinigung von Geschirr. Beide Komponenten entfalten als Mischpulver oder Mischgranulate eine Wirkung in Wasch- und Reinigungsmitteln, beispielsweise als Geschirr-Reinigungsmittel für Geschirrspülmaschinen.

[0047] Die Mischpulver oder Mischgranulate können in pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden, ohne dass diese verklumpen oder verbacken.

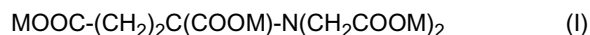
[0048] Die Erfindung betrifft auch ein festes Waschmittel, enthaltend ein wie vorstehend beschriebenes Mischpulver oder Mischgranulat und gegebenenfalls mindestens ein weiteres Tensid. Geeignete Waschmittelzusammensetzungen sind bekannt und beispielsweise in WO 95/29216 und EP-A-0 618 289 beschrieben.

[0049] Die Erfindung betrifft ferner ein festes Geschirreinigungsmittel, das ein Mischpulver oder Mischgranulat, wie es vorstehend beschrieben ist, enthält und zudem gegebenenfalls mindestens ein (weiteres) Tensid. Die Mittel liegen dabei vorzugsweise in Pulver- oder Granulatform vor.

Patentansprüche

1. Mischpulver oder Mischgranulat, enthaltend mindestens 80 Gew.-% eines Gemisches aus

(a) 5 bis 95 Gew.-% Glutaminsäure-N,N-diessigsäure und/oder ein oder mehrere ihrer Salze der allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung

M H, NH₄, Alkalimetall,

(b) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines Polyethylenglykols oder mindestens eines nichtionischen Tensids oder einer Mischung davon oder eines Polymers ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylalkoholen, Polyvinylpyrrolidonen (PVP), Polyalkylenglykolen und Derivaten davon.

2. Mischpulver oder Mischgranulat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** Komponente (a) ein Alkalisalz von Glutaminsäurediessigsäure ist.
3. Mischpulver oder Mischgranulat nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyethylenglykol in Komponente (b) ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) von 500 bis 30000 g/mol aufweist.
4. Mischpulver oder Mischgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyethylenglykol in Komponente (b) OH- und/oder C₁₋₆-Alkyl-Endgruppen aufweist.
5. Mischpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das nichtionische Tensid in Komponente (b) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus alkoxylierten, primären Alkoholen, alkoxylierten Fettalkoholen, Alkylglykosiden, alkoxylierten Fettsäurealkylestern, Aminoxiden und Polyhydroxyfettsäureamiden.
6. Mischpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das nichtionische Tensid in Komponente (b) einen Schmelzpunkt von oberhalb 20 °C hat.
7. Verfahren zur Herstellung von Mischpulvern oder Mischgranulaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 durch Lösen der Komponenten (a) und (b) in einem Lösungsmittel und Sprühtrocknen des erhaltenen Gemisches, wobei sich ein Granulierungsschritt anschließen kann.
8. Verfahren zur Herstellung von Mischpulvern oder Mischgranulaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 durch Mischen der Komponenten (a) und (b) als Pulver, Erwärmen der Mischung und Einstellen der Pulvereigenschaften im anschließenden Kühl- und Formgebungsprozess.
9. Verwendung von Mischpulvern oder Mischgranulaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln, bei der Wäsche von Textilien oder bei der Reinigung von Geschirr.
10. Festes Waschmittel, enthaltend ein Mischpulver oder Mischgranulat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und gegebenenfalls mindestens ein (weitere) Tensid.
11. Festes Geschirreinreinigungsmittel, enthaltend ein Mischpulver oder Mischgranulat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und gegebenenfalls mindestens ein weiteres Tensid.
12. Mittel nach Anspruch 10 oder 11 in Pulver- oder Granulatform.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 06 10 0033

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 0 783 034 A (NITTO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD) 9. Juli 1997 (1997-07-09) * Seite 3, Zeile 49 - Zeile 52; Ansprüche 1-17 *	1-12	INV. C11D3/33 C11D1/66 C11D1/72 C11D3/37
A	EP 0 884 381 A (KAO CORPORATION) 16. Dezember 1998 (1998-12-16) * Ansprüche 1-6 *	1-12	
A	EP 0 885 953 A (KAO CORPORATION) 23. Dezember 1998 (1998-12-23) * Ansprüche 1-4 *	1-12	
A	WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB, Bd. 17, Nr. 98 PA - DAISAN KOGYO KK PN - JP10046187 A, 17. Februar 1998 (1998-02-17), XP002094141 * das ganze Dokument *	1-12	
A	EP 0 864 638 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA; DAISAN KOGYO CO., LTD) 16. September 1998 (1998-09-16) * Ansprüche 1-13 *	1-12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C11D
A	EP 1 067 172 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA; DAISAN KOGYO CO., LTD) 10. Januar 2001 (2001-01-10) * Ansprüche 1-3 *	1-12	
D,A	WO 95/29216 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY; DOUMEN, ACHILLE, JULES, EDMOND; GOOVAERT) 2. November 1995 (1995-11-02) * Ansprüche 1-12 *	1-12	
A	WO 98/50510 A (UNILEVER PLC; UNILEVER N.V) 12. November 1998 (1998-11-12) * Ansprüche 1-13 *	1-12	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 24. Mai 2006	
		Prüfer Richards, M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 06 10 0033

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-05-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0783034 A	09-07-1997	CN 1515545 A	28-07-2004
		JP 2000212596 A	02-08-2000
EP 0884381 A	16-12-1998	CN 1209834 A	03-03-1999
		DE 69727132 D1	12-02-2004
		DE 69727132 T2	11-11-2004
		WO 9815610 A1	16-04-1998
		JP 3217277 B2	09-10-2001
		JP 10110198 A	28-04-1998
		US 5948748 A	07-09-1999
EP 0885953 A	23-12-1998	DE 69709067 D1	24-01-2002
		DE 69709067 T2	22-08-2002
		JP 3221830 B2	22-10-2001
		JP 9263797 A	07-10-1997
		WO 9727282 A1	31-07-1997
EP 0864638 A	16-09-1998	AT 262575 T	15-04-2004
		AT 210176 T	15-12-2001
		DE 69708836 D1	17-01-2002
		DE 69728303 D1	29-04-2004
		DE 69728303 T2	24-02-2005
		US 6028048 A	22-02-2000
EP 1067172 A	10-01-2001	KEINE	
WO 9529216 A	02-11-1995	AU 2460295 A	16-11-1995
		BR 9507326 A	30-09-1997
		CA 2187517 A1	02-11-1995
		CN 1150450 A	21-05-1997
		EP 0678572 A1	25-10-1995
		JP 9512300 T	09-12-1997
WO 9850510 A	12-11-1998	AU 722809 B2	10-08-2000
		AU 7651698 A	27-11-1998
		BR 9809320 A	04-07-2000
		CA 2288303 A1	12-11-1998
		EP 0980419 A1	23-02-2000
		HU 0002976 A2	28-12-2000
		JP 2001523292 T	20-11-2001
		PL 336659 A1	03-07-2000
		ZA 9803667 A	01-11-1999

EPO FORM P0461

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

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 9529216 A [0003] [0048]
- EP 0618289 A [0004] [0048]