

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. Januar 2001 (04.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 01/00761 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C11D 1/83, (72) Erfinder; und  
3/00, B01D 19/04, C11D 3/16 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMID, Karl,  
Heinz [DE/DE]; Stifterstrasse 10, D-40822 Mettmann  
(DE). STANISLOWSKI, Detlef [DE/DE]; Düsseldorf 16,  
D-40822 Mettmann (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05497
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Juni 2000 (15.06.2000) (81) Bestimmungsstaat (national): US.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
199 28 924.7 24. Juni 1999 (24.06.1999) DE  
Veröffentlicht:  
— Mit internationalem Recherchenbericht.
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE];  
Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).  
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.



WO 01/00761 A1

(54) Title: FOAM-CONTROLLED SOLID DETERGENTS

(54) Bezeichnung: SCHAUMKONTROLLIERTE FESTE WASCHMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to solid detergents, especially for domestic use, for washing textiles. The inventive foam-controlled solid detergents contain anionic tensides, special non-ionic tensides and defoaming agents. The invention also relates to the use of alcohol ethoxylates with a low degree of branching as the foam-controlling compound in these detergents.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der festen Waschmittel, insbesondere für die Haushaltswäsche von Textilien, und betrifft schaumkontrollierte feste Waschmittel enthaltend anionische Tenside, spezielle nichtionische Tenside sowie Entschäumer. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung betrifft die Verwendung von gering verzweigten Alkoholethoxylaten als schaumkontrollierende Verbindung in diesen Waschmitteln.

## Schaumkontrollierte feste Waschmittel

---

### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der festen Waschmittel, insbesondere für die Haushaltswäsche von Textilien, und betrifft schaumkontrollierte feste Waschmittel enthaltend anionische Tenside, spezielle nichtionische Tenside sowie Entschäumer. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung betrifft die Verwendung von gering verzweigten Alkoholethoxylaten als schaumkontrollierende Verbindung in diesen Waschmitteln.

### Stand der Technik

Waschmittel für die Haushaltswäsche und die industrielle Wäsche enthalten im allgemeinen anionische Tenside, nichtionische Tenside, Builder sowie zahlreiche organische und anorganische Additive. Die für die Reinigung der Wäsche eingesetzten anionischen Tenside neigen gewöhnlich während des Waschzyklus zur Schaumentwicklung, was sich zum einen negativ auf das Waschergebnis auswirken und zum anderen zum Überlaufen der Waschmaschine führen kann. Es besteht daher ein praktisches Bedürfnis, die Schaumentwicklung während des Waschvorganges zu kontrollieren und insbesondere zu minimieren. Zu diesem Zweck werden Entschäumer oder auch sogenannte Antischaummittel eingesetzt, die zum einen die Entwicklung von Schaum und zum anderen schon entstandenen Schaum reduzieren sollen. Die anionischen Tenside wie Alkylbenzolsulfonate (verkürzt auch als ABS bzw. LAS bekannt) oder Fettalkoholsulfate (verkürzt auch als FAS bekannt) können relativ leicht und zuverlässig mit gewöhnlichen Entschäumern, beispielsweise auf Basis von Paraffinen entschäumt werden. Geeignete Paraffinwachsgemische als Entschäumer werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP 0309931 A1** beschrieben.

Problematischer erweist sich die Entschäumung bzw. Schaumkontrolle bei Tensidmischungen von anionischen und nichtionischen Tensiden. Derartige Tensidmischungen, die sich durch besonders vorteilhafte Löseeigenschaften auszeichnen und daher für den Verbraucher besonders interessant sind, lassen sich bislang nur dann zuverlässig entschäumen, wenn als Entschäumer Silikone eingesetzt werden, die in der Regel auf Trägermaterialien aufgebracht und ggf. mit weiteren entschäumend wirkenden Substanzen gecoatet werden.

So sind beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung **EP 0496510 A1** Silikon enthaltende Entschäumer bekannt, wobei auf Stärke als Trägermaterial eine Mischung aus Silikonen und Fettalko-

holen, Fettsäuren oder Glycerinmonoester mit speziellen Schmelzpunkten aufgebracht wird. Silikone neigen jedoch aufgrund ihrer klebrigen, öligen Konsistenz zum einen zum zusammenkleben, wodurch unerwünschte Silikonflecken als Rückstand auf der gewaschenen Wäsche auftreten können und zum anderen handelt es sich bei den Silikonen um relativ teure Entschäumer.

Demgemäß besteht weiterhin ein Bedürfnis nach schaumkontrollierten festen Waschmitteln, insbesondere für solche, die nichtionische Tenside in Mischung mit anionischen Tensiden enthalten, wobei auf Silikone zumindest teilweise, vorzugsweise vollständig, verzichtet werden kann.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat demnach darin bestanden, feste Waschmittel auf Basis von anionischen Tensiden und nichtionischen Tensiden, vorzugsweise im Gewichtsverhältnis 70 : 30 bis 40 : 60, zur Verfügung zu stellen, die in ihrem Schaum kontrolliert sind. Weiterhin sollten die Waschmittel möglichst mit geringen Mengen bzw. auch ohne Silikone als Entschäumer auskommen. Schließlich sollte das Waschmittel so konzipiert sein, daß bereits mit geringen Mengen an Entschäumern eine zuverlässige Schaumkontrolle gewährleistet ist.

### **Beschreibung der Erfindung**

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher schaumkontrollierte feste Waschmittel enthaltend anionische Tenside und Entschäumer, die sich dadurch auszeichnen, daß sie mindestens ein nichtionisches Tensid der Formel (I) enthalten,



in der x für eine Zahl von 1 bis 20 und R<sup>1</sup> für Alkylreste steht, die sich von einer Alkoholmischung ableiten aus: 70 bis 100 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 bis 30 Gew.-% mit Methylgruppen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 bis 10 Gew.-% mit Alkylgruppen mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen.

Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß lineare bzw. gering verzweigte Alkoholethoxylate der Formel (I) in Mischung mit anionischen Tensiden bereits schaumkontrollierte feste Waschmittel ergeben, die problemlos noch weiter durch konventionelle entschäumend wirkende Verbindungen in geringen Mengen im Schaum reduziert werden können. Besonders vorteilhafte schaumkontrollierte Waschmittel werden erhalten, wenn als nichtionisches Tensid der Formel (I) lineare Alkoholethoxylate mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere solche mit 7 bis 15 Ethylenoxideinheiten eingesetzt werden.

Dieser Befund ist daher so besonders überraschend, da der Fachmann vermutet hätte, daß sich für die Entschäumung eher stark verzweigte Alkoholethoxylyate eignen, die sich indes als völlig wirkungslos erweisen.

### Anionische Tenside

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können als **anionische Tenside** Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate,  $\alpha$ -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Fettsäureethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglycosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate eingesetzt werden. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Besonders bevorzugt werden als anionische Tenside Alkylbenzolsulfonate, Alkyl- und/oder Alkenylsulfate und/oder Alkylethersulfate und insbesondere Alkylbenzolsulfonate und/oder Alkyl- und/oder Alkenylsulfate.

Bevorzugte **Alkylbenzolsulfonate** folgen vorzugsweise der Formel (II),



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

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



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

**Alkylethersulfate** ("Ethersulfate") stellen bekannte anionische Tenside dar, die großtechnisch durch SO<sub>3</sub><sup>-</sup>- oder Chlorsulfonsäure (CSA)-Sulfatierung von Fettalkohol- oder Oxoalkoholpolyglycoethern und nachfolgende Neutralisation hergestellt werden. Im Sinne der Erfindung kommen Ethersulfate in Betracht, die vorzugsweise der Formel (IV) folgen,



in der R<sup>3</sup> für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, m für Zahlen von 1 bis 10 und Z für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele sind die Sulfate von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze. Die Ethersulfate können dabei sowohl eine konventionelle als auch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Ethersulfaten auf Basis von Addukten von durchschnittlich 2

bis 3 Mol Ethylenoxid an technische C<sub>12/14</sub>- bzw. C<sub>12/18</sub>- Kokosfettalkoholfraktionen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze.

### Nichtionische Tenside

Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind in den Waschmitteln zwingend nichtionische Tenside der Formel (I) enthalten. Darüber hinaus können die Mittel bei Bedarf weitere übliche nichtionische Tenside enthalten, beispielsweise Alkylphenolpolyglycoether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycoether, Fettaminpolyglycoether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucuronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle oder auch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise sind die weiteren üblichen nichtionischen Tenside in untergeordneten Mengen, in der Regel bis maximal 40 Gew.-%, vorzugsweise bis maximal 20 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die nichtionischen Tenside der Formel (I) - enthalten.

Einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entsprechend besteht die nichtionische Tensidkomponente ausschließlich aus den nichtionischen Tensiden der Formel (I). Bei den nichtionischen Tensiden der Formel (I) handelt es sich um Ethoxylate nicht bzw. gering verzweigter gesättigter und/oder ungesättigter Alkohole. Sofern es sich um Ethoxylate linearer, nicht verzweigter Alkohole handelt, steht R<sup>1</sup> in Formel (I) für einen Alkylrest, der sich zu 100 Gew.-% von einem linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkohol mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen ableitet.

Als lineare Alkohole, von denen sich die nichtionischen Tenside der Formel (I) ableiten können, eignen sich Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Bevorzugt leiten sie sich ab von linearen gesättigten Alkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen (R<sup>1</sup> in Formel (I) steht für lineare Alkylreste mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen) bzw. besonders bevorzugt von linearen gesättigten Alkoholen mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen (R<sup>1</sup> in Formel (I) steht für lineare Alkylreste mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen). Bei den nichtionischen Tensiden der Formel (I) kann es sich auch um Ethoxylate gering verzweigter gesättigter und/oder ungesättigter Alkohole handeln. Solche gering verzweigten Alkohole stellen eine Alkoholmischung aus

70 bis 95 Gew.-%	linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und
5 bis 30 Gew.-%	mit Methylgruppen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und
0 bis 10 Gew.-%	mit Alkylgruppen mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aus
73 bis 85 Gew.-%	linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und
13 bis 25 Gew.-%	mit Methylgruppen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und
2 bis 7 Gew.-%	mit Alkylgruppen mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen

dar. Insbesondere geeignet sind davon solche Alkoholmischungen, in denen der Anteil der methylverzweigten Alkohole mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-% der insgesamt vorhandenen verzweigten Alkohole ausmacht. Derartige Alkoholmischungen sind durch eine spezielle, aus dem Stand der Technik bekannte Oxosynthese durch Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an  $\alpha$ -ständige Olefine nach dem SHOP zugänglich. Solche Alkoholmischungen sind im Handel unter dem Handelsnamen Dobanol® bzw. Neodol® erhältlich. Geeignete Alkoholmischungen sind Dobanol 91®, 23®, 25®, 45® bzw. Neodol 91®, 1®, 23®, 25®, 45®.

Insbesondere geeignet sind Alkoholmischungen der beschriebenen Art, die sich von Alkoholen mit insgesamt 12 bis 15 Kohlenstoffatomen ableiten, wobei die Kohlenstoffatome der Verzweigungen in der gesamten Kohlenstoffzahl mitgezählt wurden. Mit anderen Worten steht  $R^1$  in Formel (I) insbesondere für Alkylreste einer Alkoholmischung aus

73 bis 85 Gew.-%	linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen und
13 bis 25 Gew.-%	mit Methylgruppen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen und
2 bis 7 Gew.-%	mit Alkylgruppen mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 10 bis 15 Kohlenstoffatomen.

Besonders bevorzugt werden als nichtionische Tenside der Formel (I) solche, in denen  $R^1$  steht für ausschließlich lineare Alkylreste mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen. Die Anzahl angelagerter Mole Ethylenoxid (x) liegt erfindungsgemäß im Bereich von 1 bis 20, vorzugsweise von 2 bis 15 und besonders bevorzugt von 5 bis 12, wobei dem Fachmann klar ist, daß es sich hierbei um eine statistische Zahl handelt.

Das Verhältnis von anionischen zu den nichtionischen Tensiden ist im Rahmen der Erfindung nicht kritisch, da sogar hohe Anteile an nichtionischen Tensiden in den Waschmitteln im Rahmen der Erfindung problemlos zu handhaben sind. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis von anionischen zu nichtionischen Tensiden im Bereich von 20 : 80 bis 90 : 10, insbesondere von 30 : 70 bis 80 : 20. Die erfindungsgemäßen festen Waschmittel enthalten in der Regel 5 bis 40 Gew.-% an Tensiden, wobei hier der Gesamttensidgehalt gemeint ist.

### Entschäumer

Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten die Entschäumer - bezogen auf Waschmittel - vorzugsweise in Gesamtmengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 5 und insbesondere von 1 bis 3 Gew.-%. Einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entsprechend sind als Entschäumer ausschließlich wachstartige Entschäumerverbindungen enthalten. Als „wachstartig“ werden solche Verbindungen verstanden, die einen Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck über 25 °C (Raumtemperatur), vorzugsweise über 50 °C und insbesondere über 70 °C aufweisen. Die ggf. erfindungsgemäß enthaltenen wachstartigen Entschäumersubstanzen sind in Wasser praktisch nicht löslich, d.h. bei 20 °C weisen sie in 100 g Wasser eine Löslichkeit unter 0,1 Gew.-% auf. Prinzipiell können alle aus dem Stand der Technik bekannten wachstartigen Entschäumersubstanzen enthalten sein. Geeignete wachstartige Verbindungen sind beispielsweise Bisamide, Fettalkohole, Fettsäuren, Carbonsäureester von ein- und mehrwertigen Alkoholen sowie Paraffinwachse oder Mischungen derselben.

Geeignete **Paraffinwachse** stellen im allgemeinen ein komplexes Stoffgemisch ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise seinen Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in "The Analyst" **87 (1962), 420**, beschrieben, und/oder seinen Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Paraffin durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Dabei sind bei Raumtemperatur vollständig flüssige Paraffine, das heißt solche mit einem Erstarrungspunkt unter 25 °C, erfindungsgemäß nicht brauchbar. Eingesetzt werden können beispielsweise die aus **EP 0309931 A1** bekannten Paraffinwachsgemische aus beispielsweise 26 Gew.-% bis 49 Gew.-% mikrokristallinem Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 62 °C bis 90 °C, 20 Gew.-% bis 49 Gew.-% Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 42 °C bis 56 °C und 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% Weichparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 35 °C bis 40 °C. Vorzugsweise werden Paraffine bzw. Paraffingemische verwendet, die im Bereich von 30 °C bis 90 °C erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können. Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt dieser Flüssiganteil so niedrig wie möglich und fehlt vorzugsweise ganz. So weisen besonders bevorzugte Paraffinwachsgemische bei 30 °C



einen Flüssiganteil von unter 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bei 40 °C einen Flüssiganteil von unter 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bei 60 °C einen Flüssiganteil von 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere von 40 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bei 80 °C einen Flüssiganteil von 80 Gew.-% bis 100 Gew.-%, und bei 90 °C einen Flüssiganteil von 100 Gew.-% auf. Die Temperatur, bei der ein Flüssiganteil von 100 Gew.-% des Paraffinwachses erreicht wird, liegt bei besonders bevorzugten Paraffinwachsgemischen noch unter 85 °C, insbesondere bei 75 °C bis 82 °C. Bei den Paraffinwachsen kann es sich um Petrolatum, mikrokristalline Wachse bzw. hydrierte oder partiell hydrierte Paraffinwachse handeln.

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

Geeignete **Carbonsäureester** als Entschäumer leiten sich von Carbonsäuren mit 12 bis 28 Kohlenstoffatomen ab. Insbesondere handelt es sich um Ester von Behensäure, Stearinsäure, Hydroxystearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und/oder Laurinsäure. Der Alkoholteil des Carbonsäureesters enthält einen ein- oder mehrwertigen Alkohol mit 1 bis 28 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette. Beispiele von geeigneten Alkoholen sind Behenylalkohol, Arachidylalkohol, Kokosalkohol, 12-Hydroxystearylalkohol, Oleylalkohol und Laurylalkohol sowie Ethylenglykol, Glycerin, Polyvinylalkohol, Saccharose, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbitan und/oder Sorbit. Bevorzugte Ester sind solche von Ethylenglykol, Glycerin und Sorbitan, wobei der Säureteil des Esters insbesondere aus Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure oder Myristinsäure ausgewählt wird. In Frage kommende Ester mehrwertiger Alkohole sind beispielsweise Xylitmonopalmitat, Pentaerythritmonostearat, Glycerinmonostearat, Ethylenglykolmonostearat und Sorbitanmonostearat, Sorbitanpalmitat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitandilaurat, Sorbitandistearat, Sorbitandibehenat, Sorbitandioleat sowie gemischte Talgal-kylsorbitanmono- und -diester. Brauchbare Glycerinester sind die Mono-, Di- oder Triester von Glycerin und genannten Carbonsäuren, wobei die Mono- oder Diester bevorzugt sind. Glycerinmonostearat, Glycerinmonooleat, Glycerinmonopalmitat, Glycerinmonobehenat und Glycerindistearat sind Beispiele hierfür. Beispiele für geeignete natürliche Ester als Entschäumer sind Bienenwachs, das hauptsächlich aus den Estern  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COO}(\text{CH}_2)_{27}\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COO}(\text{CH}_2)_{25}\text{CH}_3$  besteht, und Carnaubawachs, das ein Gemisch von Carnaubasäurealkylestern, oft in Kombination mit geringen Anteilen freier

Carnubasäure, weiteren langkettigen Säuren, hochmolekularen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, ist.

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

Geeignete **Fettalkohole** als weitere Entschäumerverbindung sind die hydrierten Produkte der beschriebenen Fettsäuren.

Weiterhin können zusätzlich **Dialkylether** als Entschäumer enthalten sein. Die Ether können asymmetrisch oder aber symmetrisch aufgebaut sein, d.h. zwei gleiche oder verschiedene Alkylketten, vorzugsweise mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten. Typische Beispiele sind Di-n-octylether, Di-i-octylether und Di-n-stearylether, insbesondere geeignet sind Dialkylether, die einen Schmelzpunkt über 25 °C, insbesondere über 40 °C aufweisen.

Weitere geeignete Entschäumerverbindungen sind Fettketone der Formel (V),

**R<sup>4</sup>-CO-R<sup>5</sup>**

(V)

in der R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 11 bis 25 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 Doppelbindung darstellen. Derartige Ketone stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Zu ihrer Herstellung geht man beispielsweise von Carbonsäuremagnesiumsalzen aus, die bei Temperaturen oberhalb von 300 °C unter Abspaltung von Kohlendioxid und Wasser pyrolysiert werden, beispielsweise gemäß der deutschen Offenlegungsschrift **DE 2553900 OS**. Geeignete Fettketone sind solche, die durch Pyrolyse der Magnesiumsalze von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure hergestellt werden. Bevorzugt sind Hentriacontanon-16; (R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> steht für einen Alkylrest mit 15 Kohlenstoffatomen), Tritriacontanon-17 (R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> steht für einen Alkylrest mit 16 Kohlenstoffatomen), Stearon (Pentatriacontanon-18; R<sup>4</sup> und R<sup>4</sup> steht für einen Alkylrest mit 17 Kohlenstoffatomen), Heptatriacontanon-19 (R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> steht für einen Alkylrest mit 18 Kohlenstoffatomen), Arachinon (Nonatriacontanon-20; R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> steht für einen Alkylrest mit 19 Kohlenstoffatomen), Hentetracontanon-21 (R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> steht für einen Alkylrest mit 20 Kohlenstoffatomen) und/oder Behenon (Triatetracontanon-22; R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> steht für einen Alkylrest mit 21 Kohlenstoffatomen).

Weitere geeignete Entschäumer sind **Fettsäurepolyethylenglykolester** der Formel (VI),



(VI)

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

Innerhalb der Gruppe der wachsartigen Entschäumer werden besonders bevorzugt die beschriebenen Paraffinwaxse alleine als wachsartige Entschäumer eingesetzt oder in Mischung mit einem der anderen wachsartigen Entschäumer, wobei der Anteil der Paraffinwaxse in der Mischung vorzugsweise über 50 Gew.-% - bezogen auf wachsartige Entschäumermischung - ausmacht. Die Paraffinwaxse können bei Bedarf auf Träger aufgebracht sein. Als Trägermaterial sind alle bekannten anorganischen und/oder organischen Trägermaterialien geeignet. Beispiele für typische anorganische Trägermaterialien sind Alkalicarbonate, Alumosilikate, wasserlösliche Schichtsilikate, Alkalisilikate, Alkalisulfate, beispielsweise Natriumsulfat, und Alkaliphosphate. Bei den Alkalisilikaten handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung mit einem Molverhältnis Alkalioxid zu  $SiO_2$  von 1 : 1,5 bis 1 : 3,5. Die Verwendung derartiger Silikate resultiert in besonders guten Korneigenschaften, insbesondere hoher Abriebsstabilität und dennoch hoher Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser. Zu den als Trägermaterial bezeichneten Alumosilikaten gehören insbesondere die Zeolithe, beispielsweise Zeolith NaA und NaX. Zu den als wasserlöslichen Schichtsilikaten bezeichneten Verbindungen gehören beispielsweise amorphes oder kristallines Wasserglas. Weiterhin können Silikate Verwendung finden, welche unter der Bezeichnung Aerosil® oder Sipemat® im Handel sind. Als organische Trägermaterialien kommen zum Beispiel filmbildende Polymere, beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Poly(meth)acrylate, Polycarboxylate, Cellulosederivate und Stärke in Frage. Brauchbare Celluloseether sind insbesondere Alkalicarboxymethylcellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und sogenannte Cellulosemischether, wie zum Beispiel Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, sowie deren Mischungen. Besonders geeignete Mischungen sind aus Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose zusammengesetzt, wobei die Carboxymethylcellulose üblicherweise einen Substitutionsgrad von 0,5 bis 0,8 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit und die Methylcellulose einen Substitutionsgrad von 1,2 bis 2 Methylgruppen pro Anhydroglukose-

einheit aufweist. Die Gemische enthalten vorzugsweise Alkalicarboxymethylcellulose und nichtionischen Celluloseether in Gewichtsverhältnissen von 80 : 20 bis 40 : 60, insbesondere von 75 : 25 bis 50 : 50. Als Träger ist auch native Stärke geeignet, die aus Amylose und Amylopectin aufgebaut ist. Als native Stärke wird Stärke bezeichnet, wie sie als Extrakt aus natürlichen Quellen zugänglich ist, beispielsweise aus Reis, Kartoffeln, Mais und Weizen. Native Stärke ist ein handelsübliches Produkt und damit leicht zugänglich. Als Trägermaterialien können einzeln oder mehrere der vorstehend genannten Verbindungen eingesetzt werden, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Alkalicarbonat, Alkalisulfate, Alkaliphosphate, Zeolithe, wasserlösliche Schichtsilikate, Alkalisilikate, Polycarboxylate, Celluloseether, Polyacrylat/Polymethacrylat und Stärke. Besonders geeignet sind Mischungen von Alkalicarbonaten, insbesondere Natriumcarbonat, Alkalisilikaten, insbesondere Natriumsilikat, Alkalisulfaten, insbesondere Natriumsulfat und Zeolithen.

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



wobei R<sup>8</sup> unabhängig voneinander für einen Alkyl- oder einen Arylrest und z für Zahlen im Bereich von 40 bis 1 500 stehen kann. Beispiele für geeignete Substituenten R<sup>8</sup> sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isobutyl, tert. Butyl und Phenyl. Es können aber auch über Siloxan vernetzte Verbindungen eingesetzt werden, wie sie dem Fachmann unter der Bezeichnung Silikonharze bekannt sind. In der Regel enthalten die Polydiorganosiloxane feinteilige Kieselsäure, die auch silaniert sein kann. Insbesondere geeignet sind kieselsäurehaltige Dimethylpolysiloxane. Vorteilhafterweise haben die Polydiorganosiloxane eine Viskosität nach Brookfield bei 25 °C im Bereich von 5 000 mPas bis 30 000 mPas, insbesondere von 15 000 bis 25 000 mPas. Die Silikone sind vorzugsweise auf Trägermaterialien aufgebracht. Geeignete Trägermaterialien sind bereits im Zusammenhang mit den Paraffinen beschrieben worden. Die Trägermaterialien sind in der Regel in Mengen von 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 45 bis 75 Gew.-% - bezogen auf Entschäumer - enthalten.

Im Rahmen der Erfindung ist es bevorzugt, mit möglichst geringen Mengen an Silikonentschäumern auszukommen, vorzugsweise beträgt der Gehalt an Silikon in den Mischungen mit den wachsartigen Entschäumern - bezogen auf Aktivsubstanzgehalt der Entschäumer - maximal 50 Gew.-%, vorzugsweise maximal 30 Gew.-%.

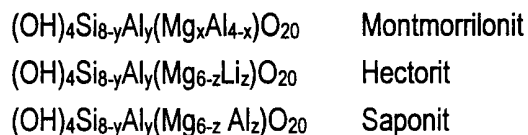
#### Weitere fakultative Waschmittelbestandteile

Weitere bevorzugte Inhaltsstoffe der festen Waschmittel sind anorganische und organische Builder-substanzen, wobei als anorganische Buildersubstanzen hauptsächlich Zeolithe, kristalline Schichtsilikate und amorphe Silikate mit Buildereigenschaften sowie - wo zulässig - auch Phosphate wie Tripolyphosphate zum Einsatz kommen. Die Buildersubstanzen sind vorzugsweise in den erfindungsgemäßen Waschmitteln in Mengen von 10 bis 60 Gew.-% - bezogen auf Waschmittel - enthalten.

Der als Waschmittelbuilder häufig eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende **Zeolith** ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP<sup>(R)</sup> (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P wie auch Y. Von besonderem Interesse ist auch ein kokristallisiertes Natrium/Kalium-Aluminiumsilikat aus Zeolith A und Zeolith X, welches als VEGOBOND AX<sup>®</sup> (Handelsprodukt der Firma Condea Augusta S.p.A.) im Handel erhältlich ist. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Geeignete Substitute bzw. Teilsubstitute für Phosphate und Zeolithe sind **kristalline, schichtförmige Natriumsilikate** der allgemeinen Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP 0164514 A1** beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO 91/08171** beschrieben ist. Weitere geeignete Schichtsilicate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen **DE**

**2334899 A1**, **EP 0026529 A1** und **DE 3526405 A1** bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite. Geeignete Schichtsilicate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind z.B. solche der allgemeinen Formeln



mit  $x = 0$  bis 4,  $y = 0$  bis 2,  $z = 0$  bis 6. Zusätzlich kann in das Kristallgitter der Schichtsilicate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilicate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkalitionen, insbesondere  $\text{Na}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$  enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Brauchbare Schichtsilicate sind beispielsweise aus **US 3,966,629**, **US 4,062,647**, **EP 0026529 A1** und **EP 0028432 A1** bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilicate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind.

Zu den bevorzugten Buildersubstanzen gehören auch **amorphe Natriumsilikate** mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Builderigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung **DE 4400024 A1** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

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

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

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind **Dextrine**, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500 000. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2 000 bis 30 000. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung GB **9419091 A1** beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP **0232202 A1**, EP **0427349 A1**, EP **0472042 A1** und EP **0542496 A1** sowie den internationalen Patentanmeldungen WO **92/18542**, WO **93/08251**, WO **93/16110**, WO **94/28030**, WO **95/07303**, WO **95/12619** und WO **95/20608** bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Pa-

tentanmeldung **DE 19600018 A1**. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

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

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

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

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind **Polyacetale**, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, bei-



spielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung **EP 0280223 A1** beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

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

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate, normale Wassergläser, welche keine herausragenden Buildereigenschaften aufweisen, oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und/oder amorphes Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 1 bis 1 : 4,5, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 3,5, eingesetzt. Der Gehalt in den erfindungsgemäßen Waschmitteln an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 2 und 35 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat (ohne besondere Buildereigenschaften) beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 1 und 8 Gew.-%.

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

Unter den als **Bleichmittel** dienenden, in Wasser  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% und insbesondere bis 30 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

Als **Bleichaktivatoren** können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder ge-

gegebenfalls 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 Tetraacetylenhydramin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukosyl (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen **DE 19616693 A1** und **DE 19616767 A1** bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung **EP 0525239 A1** beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen **WO 94/27970**, **WO 94/28102**, **WO 94/28103**, **WO 95/00626**, **WO 95/14759** und **WO 95/17498** bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19616769 A1** bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung **DE 196 16 770** sowie der internationalen Patentanmeldung **WO 95/14075** beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 4443177 A1** bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften **EP 0446982 B1** und **EP 0453 003 B1** bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19529905 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19620267 A1** bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19536082 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 196 05 688** beschriebenen Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19620411 A1** bekannten Kobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Aminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 4416438 A1** beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Kobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung **EP 0272030 A1** beschriebenen Kobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung **EP 0693550 A1** bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift **EP 0392592 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift **EP 0443651 B1** oder den europäischen

Patentanmeldungen **EP 0458397 A1**, **EP 0458398 A1**, **EP 0549271 A1**, **EP 0549272 A1**, **EP 0544490 A1** und **EP 0544519 A1** beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19613103 A1** und der internationalen Patentanmeldung **WO 95/27775** bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, eingesetzt.

Als **Enzyme** kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen, wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen, und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere  $\alpha$ -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und  $\beta$ -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Zusätzlich zu den mono- und polyfunktionellen Alkoholen können die Mittel weitere **Enzymstabilisatoren** enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vor-

zugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Außer Calciumsalzen dienen auch Magnesiumsalze als Stabilisatoren. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure ( $H_3BO_3$ ), der Metaborsäure ( $HBO_2$ ) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure  $H_2B_4O_7$ ).

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

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

Als schmutzabweisende Polymere („**soil repellants**“) kommen solche Stoffe in Frage, die vorzugsweise Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen enthalten, wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenglycolterephthalat im Bereich von 50 : 50 bis 90 : 10 liegen kann. Das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglycoleinheiten liegt insbesondere im Bereich von 750 bis 5000, d.h., der Ethoxyierungsgrad der Polyethylenglycolgruppenhaltigen Polymere kann ca. 15 bis 100 betragen. Die Polymeren zeichnen sich durch ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis 200.000 aus und können eine Block-, vorzugsweise aber eine Random-Struktur aufweisen.

Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/Polyethylenglycolterephthalat von etwa 65 : 35 bis etwa 90 : 10, vorzugsweise von etwa 70 : 30 bis 80 : 20. Weiterhin bevorzugt sind solche Polymeren, die verknüpfende Polyethylenglycoleinheiten mit einem Molekulargewicht von 750 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis etwa 3000 und ein Molekulargewicht des Polymeren von etwa 10.000 bis etwa 50.000 aufweisen. Beispiele für handelsübliche Polymere sind die Produkte Milease® T (ICI) oder Repelotex® SRP 3 (Rhône-Poulenc).

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

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

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

## Herstellung

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können in Form von Pulvern, Extrudaten, Granulaten oder Tabletten hergestellt bzw. eingesetzt werden. Zur Herstellung solcher Mittel sind die entsprechenden, aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, geeignet. Bevorzugt werden die Mittel dadurch hergestellt, daß verschiedene teilchenförmige Komponenten, die Waschmittelinhaltsstoffe enthalten, miteinander vermischt werden.

Dabei können die teilchenförmigen Komponenten durch Sprühtrocknung, einfaches Mischen oder komplexe Granulationsverfahren, beispielsweise Wirbelschichtgranulation, hergestellt werden. Bevorzugt ist dabei insbesondere, daß mindestens eine tensidhaltige Komponente durch Wirbelschichtgranulation hergestellt wird. Weiter kann es insbesondere bevorzugt sein, wenn wäßrige Zubereitungen des Alkalisilicats und des Alkalicarbonats gemeinsam mit anderen Waschmittelinhaltsstoffen in einer Trockeneinrichtung versprüht werden, wobei gleichzeitig mit der Trocknung eine Granulation stattfinden kann.

Bei der Trockeneinrichtung, in die die wäßrige Zubereitung versprüht wird, kann es sich um beliebige Trockenapparaturen handeln. In einer bevorzugten Verfahrensführung wird die Trocknung als **Sprühtrocknung** in einem Trockenturm durchgeführt. Dabei werden die wäßrigen Zubereitungen in bekannter Weise einem Trocknungsgasstrom in feinverteilter Form ausgesetzt. Die Anmelderin beschreibt eine Ausführungsform der Sprühtrocknung mit überhitztem Wasserdampf in einer Reihe veröffentlichter Druckschriften. Das dort offenbarte Arbeitsprinzip wird hiermit ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsoffenbarung gemacht. Verwiesen wird hier insbesondere auf die nachfolgenden Druckschriften: **DE 4030688 A1** sowie die weiterführenden Veröffentlichungen gemäß **DE 4204035 A1**; **DE 4204090 A1**; **DE 4206050 A1**; **DE 4206521 A1**; **DE 4206495 A1**; **DE 4208773 A1**; **DE 4209432 A1** und **DE 4234376 A1**.

In einer anderen, insbesondere wenn Mittel hoher Schüttdichte erhalten werden sollen, bevorzugten Variante werden die Gemische anschließend einem Kompaktierungsschritt unterworfen, wobei weitere Inhaltsstoffe den Mitteln erst nach dem Kompaktierungsschritt zugemischt werden. Die Kompaktierung der Inhaltsstoffe findet in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in einem Preßagglomerationsverfahren statt. Der Preßagglomerationsvorgang, dem das feste Vorgemisch (getrocknetes Basiswaschmittel) unterworfen wird, kann dabei in verschiedenen Apparaten realisiert werden. Je nach dem Typ des verwendeten Agglomerators werden unterschiedliche Preßagglomerationsverfahren unterschieden. Die vier häufigsten und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Preßagglomerationsverfahren sind dabei die Extrusion, das Walzenpressen bzw. -kompaktieren, das Lochpressen (Pelletieren) und das Tablettieren, so daß im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Preßagglomerationsvorgänge Extrusions-, Walzenkompaktierungs-, Pelletierungs- oder Tablettierungsvorgänge sind.

Allen Verfahren ist gemeinsam, daß das Vorgemisch unter Druck verdichtet und plastifiziert wird und die einzelnen Partikel unter Verringerung der Porosität aneinandergedrückt werden und aneinander haften. Bei allen Verfahren (bei der Tablettierung mit Einschränkungen) lassen sich die Werkzeuge dabei auf höhere Temperaturen aufheizen oder zur Abführung der durch Scherkräfte entstehenden Wärme kühlen.

In allen Verfahren kann als Hilfsmittel zur Verdichtung ein oder mehrere Bindemittel eingesetzt werden. Dabei soll jedoch klargelegt sein, daß an sich immer auch der Einsatz von mehreren, verschiedenen Bindemitteln und Mischungen aus verschiedenen Bindemitteln möglich ist. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Bindemittel eingesetzt, daß bei Temperaturen bis maximal 130 °C, vorzugsweise bis maximal 100 °C und insbesondere bis 90 °C bereits vollständig als Schmelze vorliegt. Das Bindemittel muß also je nach Verfahren und Verfahrensbedingungen ausgewählt werden oder die Verfahrensbedingungen, insbesondere die Verfahrenstemperatur, müssen - falls ein bestimmtes Bindemittel gewünscht wird - an das Bindemittel angepaßt werden.

Der eigentliche Verdichtungsprozeß erfolgt dabei vorzugsweise bei Verarbeitungstemperaturen, die zumindest im Verdichtungsschritt mindestens der Temperatur des Erweichungspunkts, wenn nicht sogar der Temperatur des Schmelzpunkts des Bindemittels entsprechen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt die Verfahrenstemperatur signifikant über dem Schmelzpunkt bzw. oberhalb der Temperatur, bei der das Bindemittel als Schmelze vorliegt. Insbesondere ist es aber bevorzugt, daß die Verfahrenstemperatur im Verdichtungsschritt nicht mehr als 20 °C über der Schmelztemperatur bzw. der oberen Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegt. Zwar ist es technisch durchaus möglich, auch noch höhere Temperaturen einzustellen; es hat sich aber gezeigt, daß eine Temperaturdifferenz zur Schmelztemperatur bzw. zur Erweichungstemperatur des Bindemittels von 20 °C im allgemeinen durchaus ausreichend ist und noch höhere Temperaturen keine zusätzlichen Vorteile bewirken. Deshalb ist es - insbesondere auch aus energetischen Gründen - besonders bevorzugt, zwar oberhalb, jedoch so nah wie möglich am Schmelzpunkt bzw. an der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zu arbeiten. Eine derartige Temperaturführung besitzt den weiteren Vorteil, daß auch thermisch empfindliche Rohstoffe, beispielsweise Peroxybleichmittel wie Perborat und/oder Percarbonat, aber auch Enzyme, zunehmend ohne gravierende Aktivsubstanzverluste verarbeitet werden können. Die Möglichkeit der genauen Temperatursteuerung des Binders insbesondere im entscheidenden Schritt der Verdichtung, also zwischen der Vermischung/Homogenisierung des Vorgemisches und der Formgebung, erlaubt eine energetisch sehr günstige und für die temperaturempfindlichen Bestandteile des Vorgemisches extrem schonende Verfahrensführung, da das Vorgemisch nur für kurze Zeit den höheren Temperaturen ausgesetzt ist. In bevorzugten Preßagglomerationsverfahren weisen die Arbeitswerkzeuge des Preßagglomerators (die Schnecke(n) des Extruders, die Walze(n) des Walzenkompaktors sowie die Preßwalze(n) der Pelletpresse) eine Temperatur von

maximal 150 °C, vorzugsweise maximal 100 °C und insbesondere maximal 75 °C auf und die Verfahrenstemperatur liegt bei 30 °C und insbesondere maximal 20 °C oberhalb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels. Vorzugsweise beträgt die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der Preßagglomeratoren maximal 2 Minuten und liegt insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute.

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



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

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Waschmittel mittels einer **Extrusion** hergestellt, wie sie beispielsweise in dem europäischen Patent **EP 0486592 B1** oder den internationalen Patentanmeldungen **WO 93/02176** und **WO 94/09111** bzw. **WO 98/12299** beschrieben werden. Dabei wird ein festes Vorgemisch unter Druck strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmbare Granulatdimension zugeschnitten. Das homogene und feste Vorgemisch enthält ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel, welches bewirkt, daß das Vorgemisch unter dem Druck bzw. unter dem Eintrag spezifischer Arbeit plastisch erweicht und extrudierbar wird. Bevorzugte Plastifizier- und/oder Gleitmittel sind Tenside und/oder Polymere. Zur Erläuterung des eigentlichen Extrusionsverfahrens wird hiermit ausdrücklich auf die oben genannten Patente und Patentanmeldungen verwiesen. Vorzugsweise wird dabei das Vorgemisch vorzugsweise einem Planetwalzenextruder oder einem 2-Wellen-Extruder bzw. 2-Schnecken-Extruder mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch unter Druck, der vorzugsweise mindestens 25 bar beträgt, bei extrem hohen Durchsätzen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Apparat aber auch darunter liegen kann, verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu etwa kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser der Lochdüsenplatte und die Strangsnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. So gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorherbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis der abgeschlagenen primären Granulate liegt dabei vorzugsweise im Bereich von etwa 1 : 1 bis etwa 3 : 1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohextrudat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige Extrudatkörner erhalten werden können. Falls gewünscht können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mitverwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten erfolgen. Dabei ist darauf zu achten, daß in dieser Stufe nur geringe Mengen an Feinkornanteil entstehen. Eine Trocknung, welche in den obengenannten Dokumenten des Standes der Technik als bevorzugte Ausführungsform beschrieben wird, ist

anschließend möglich, aber nicht zwingend erforderlich. Es kann gerade bevorzugt sein, nach dem Kompaktierungsschritt keine Trocknung mehr durchzuführen. Alternativ können Extrusionen/Verpressungen auch in Niedrigdruckextrudern, in der Kahl-Presse (Fa. Amandus Kahl) oder im Bextruder der Fa. Bepex durchgeführt werden. Bevorzugt ist die Temperaturführung im Übergangsbereich der Schnecke, des Vorverteilers und der Düsenplatte derart gestaltet, daß die Schmelztemperatur des Bindemittels bzw. die obere Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zumindest erreicht, vorzugsweise aber überschritten wird. Dabei liegt die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der Extrusion vorzugsweise unterhalb von 2 Minuten und insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können auch mittels einer **Walzenkompaktierung** hergestellt werden. Hierbei wird das Vorgemisch gezielt zwischen zwei glatte oder mit Vertiefungen von definierter Form versehene Walzen eindosiert und zwischen den beiden Walzen unter Druck zu einem blattförmigen Kompaktat, der sogenannten Schülpe, ausgewalzt. Die Walzen üben auf das Vorgemisch einen hohen Liniendruck aus und können je nach Bedarf zusätzlich geheizt bzw. gekühlt werden. Bei der Verwendung von Glattwalzen erhält man glatte, unstrukturierte Schülpenbänder, während durch die Verwendung strukturierter Walzen entsprechend strukturierte Schülpen erzeugt werden können, in denen beispielsweise bestimmte Formen der späteren Waschmitteleilchen vorgegeben werden können. Das Schülpenband wird nachfolgend durch einen Abschlag- und Zerkleinerungsvorgang in kleinere Stücke gebrochen und kann auf diese Weise zu Granulatkörnern verarbeitet werden, die durch weitere an sich bekannte Oberflächenbehandlungsverfahren veredelt, insbesondere in annähernd kugelförmige Gestalt gebracht werden können. Auch bei der Walzenkompaktierung liegt die Temperatur der pressenden Werkzeuge, also der Walzen, bevorzugt bei maximal 150 °C, vorzugsweise bei maximal 100 °C und insbesondere bei maximal 75 °C. Besonders bevorzugte Herstellungsverfahren arbeiten bei der Walzenkompaktierung mit Verfahrenstemperaturen, die 10 °C, insbesondere maximal 5 °C oberhalb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegen. Hierbei ist es weiter bevorzugt, daß die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der glatten oder mit Vertiefungen von definierter Form versehenen Walzen maximal 2 Minuten beträgt und insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute liegt.

Das erfindungsgemäße Waschmittel kann auch mittels einer **Pelletierung** hergestellt werden. Hierbei wird das Vorgemisch auf eine perforierte Fläche aufgebracht und mittels eines druckgebenden Körpers unter Plastifizierung durch die Löcher gedrückt. Bei üblichen Ausführungsformen von Pelletpressen wird das Vorgemisch unter Druck verdichtet, plastifiziert, mittels einer rotierenden Walze in Form feiner Stränge durch eine perforierte Fläche gedrückt und schließlich mit einer Abschlagvorrichtung zu Granulatkörnern zerkleinert. Hierbei sind die unterschiedlichsten Ausgestaltungen von Druckwalze und perforierter Matrize denkbar. So finden beispielsweise flache perforierte Teller ebenso Anwendung wie konkave oder konvexe Ringmatrizen, durch die das Material mittels einer oder mehrerer Druckwalzen

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

Ein weiteres Preßagglomerationsverfahren, das zur Herstellung der erfindungsgemäßen Waschmittel eingesetzt werden kann, ist die **Tablettierung**. Aufgrund der Größe der hergestellten Formkörper kann es bei der Tablettierung sinnvoll sein, zusätzlich zum oben beschriebenen Bindemittel übliche Desintegrationshilfsmittel, beispielsweise Cellulose und ihre Derivate, insbesondere in vergrößerter Form, oder quervernetztes PVP zuzusetzen, die die Desintegration der Preßlinge in der Waschflotte erleichtern. Die erhaltenen teilchenförmigen Preßagglomerate können entweder direkt als Waschmittel eingesetzt oder zuvor nach üblichen Methoden nachbehandelt und/oder aufbereitet werden. Zu den üblichen Nachbehandlungen zählen beispielsweise Abpuderungen mit feinteiligen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, wodurch das Schüttgewicht im allgemeinen weiter erhöht wird. Eine bevorzugte Nachbehandlung stellt jedoch auch die Verfahrensweise gemäß den deutschen Patentanmeldungen **DE 19524287 A1** und **DE 19547457 A1** dar, wobei staubförmige oder zumindest feinteilige Inhaltsstoffe (die sogenannten Feinanteile) an die erfindungsgemäß hergestellten teilchenförmigen Verfahrensendprodukte, welche als Kern dienen, angeklebt werden und somit Mittel entstehen, welche diese sogenannten Feinanteile als Außenhülle aufweisen. Vorteilhafterweise geschieht dies wiederum durch eine Schmelzagglomeration. Zur Schmelzagglomeration der Feinanteile an wird ausdrücklich auf die Offenbarung in den deutschen Patentanmeldungen **DE 19524287 A1** und **DE 19547457 A1** verwiesen. In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegen die festen Waschmittel in Tablettenform vor, wobei diese Tabletten insbesondere aus lager- und transporttechnischen Gründen vorzugsweise abgerundete Ecken und Kanten aufweisen. Die Grundfläche dieser Tabletten kann beispielsweise kreisförmig oder rechteckig sein. Mehrschichtentabletten, insbesondere Tabletten mit 2 oder 3 Schichten, welche auch farblich verschieden sein können, sind vor allem bevorzugt. Blau-weiße oder grün-weiße oder blau-grün-weiße Tabletten sind dabei besonders bevorzugt. Wasch-

mitteltabletten beinhalten im allgemeinen ein Sprengmittel, welches die schnelle Auflösung der Tablette bzw. den schnellen Zerfall der Tablette in der wäßrigen Flotte bewirken soll. In diesem Zusammenhang wird ausdrücklich auf den Inhalt der deutschen Patentanmeldungen **DE 19709991 A1** und **DE 19710254 A1** verwiesen, in welchen bevorzugte Sprengmittelgranulate auf Cellulose-Basis beschrieben werden.

Die erfindungsgemäßen festen Waschmittel zeichnen sich durch ein zuverlässig kontrolliertes Schaumverhalten aus, auch bei den besonders schwierig zu entschäumenden Waschmitteln mit hohen Anteilen an nichtionischen stark verzweigten Tensiden. Die festen Waschmittel können auch ohne Zusatz von Silikonen in ihrem Schaum kontrolliert werden, meist nur durch Zusatz von wachsartigen Entschäumern, die erheblich preisgünstiger sind, vor allem da sie auch nur in relativ geringen Mengen eingesetzt werden müssen. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, scheint für diesen Effekt die Anwesenheit der linearen bzw. nur gering verzweigten nichtionischen Tenside der Formel (I) wesentlich zu sein. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher die Verwendung von nichtionischen Tensiden der Formel (I) als schaumreduzierende Verbindung für feste Waschmittel enthaltend anionische Tenside und Entschäumer.

## Beispiele

---

Die Pulverwaschmittel wurden hinsichtlich des Schaumverhaltens untersucht. Dazu wurde in einer Miele-Waschmaschine 5 kg Wäsche bei einer Temperatur von 90 °C gewaschen. Der während des Waschvorgangs entstandene Schaum wurde beobachtet und nach einer Waschkdauer von 30 min mit Noten bewertet. Es wurden folgende Noten vergeben:

- 0 = kein Schaum sichtbar
- 1 = Schaum füllt ¼ des Bullauges
- 2 = Schaum füllt die ½ des Bullauges
- 3 = Schaum füllt ¾ des Bullauges
- 4 = gesamtes Bullauge ist mit Schaum gefüllt
- 5 = Schaum ist im Inneren der Dosierkammer
- 6 = Schaum ist sichtbar in der Dosierkammer
- 7 = Maschine schäumt über

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Beispiele 1 bis 3 sind erfindungsgemäß, die Beispiele V1 bis V3 dienen zum Vergleich.

**Tabelle 1**  
Schaumverhalten von Pulverwaschmitteln

Zusammensetzung	1	2	3	V1	V2	V3
Dodecylbenzolsulfonat-Natriumsalz	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
C <sub>12/14</sub> -Kokosfettalkohol+7EO	-	2,5	5,0	-	-	-
C <sub>16/18</sub> -Talgalkohol+7EO	10,0	7,5	5,0	-	-	-
Lial® 125+7EO <sup>1)</sup>	-	-	-	20,0	10,0	10,0
Natriumcarbonat	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Zeolith NaX	27,0	27,0	27,0	25,0	25,0	27,0
Natriumperborat	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0
TAED	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Natriumsulfat	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Entschäumer <sup>2)</sup>	3,0	3,0	3,0	5,0	5,0	3,0
<b>Schaumnote</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>7</b>	<b>6</b>	<b>7</b>

(1) Lial® 125 ist eine C<sub>11-15</sub> Alkoholmischung aus 43,5 Gew.-% gesättigten linearen Alkoholen, 15,5 Gew.-% methylverzweigten Alkoholen und 41 Gew.-% mit Alkylgruppen mit mindestens 2 C-Atomen verzweigten Alkoholen.

(2) 20 Gew.-% Paraffinwachs auf 60 Gew.-% Natriumcarbonat und 20 Gew.-% Natriumsulfat als Träger

## Patentansprüche

---

1. Schaumkontrollierte feste Waschmittel enthaltend anionische Tenside und Entschäumer, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie mindestens ein nichtionisches Tensid der Formel (I) enthalten,



in der x für eine Zahl von 1 bis 20 und R<sup>1</sup> für Alkylreste steht, die sich von einer Alkoholmischung ableiten aus: 70 bis 100 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 bis 30 Gew.-% mit Methylgruppen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 bis 10 Gew.-% mit Alkylgruppen mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen.

2. Waschmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als anionische Tenside Alkylbenzolsulfonate, Alkyl- und/oder Alkenylsulfate enthalten.
3. Waschmittel nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie nichtionische Tenside der Formel (I) enthalten, in der R<sup>1</sup> für einen Alkylrest steht, der sich ableitet von einer Alkoholmischung aus 73 bis 85 Gew.-% linearen gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 13 bis 25 Gew.-% mit Methylgruppen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 2 bis 7 Gew.-% mit Alkylgruppen mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen verzweigten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen.
4. Waschmittel nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie nichtionische Tenside der Formel (I) enthalten, in der R<sup>1</sup> für lineare Alkylreste mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.
5. Waschmittel nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie nichtionische Tenside der Formel (I) enthalten, in der R<sup>1</sup> für lineare Alkylreste steht mit folgender Zusammensetzung: 0 bis 2 Gew.-% C<sub>12</sub>, 0 bis 10 Gew.-% C<sub>14</sub>, 25 bis 72 Gew.-% C<sub>16</sub>, 17 bis 70 Gew.-% C<sub>18</sub>, 0 bis 20 Gew.-% C<sub>20</sub>, 0 bis 75 Gew.-% C<sub>22</sub> und 0 bis 2 Gew.-% C<sub>24</sub>.
6. Waschmittel nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie nichtionische Tenside der Formel (I) enthalten, in der R<sup>1</sup> für lineare Alkylreste steht mit folgender Zusammensetzung:

zung: 0 bis 2 Gew.-% C<sub>12</sub>, 1 bis 7 Gew.-% C<sub>14</sub>, 25 bis 35 Gew.-% C<sub>16</sub>, 60 bis 70 Gew.-% C<sub>18</sub>, 0 bis 3 Gew.-% C<sub>20</sub> und 0 bis 1 Gew.-% C<sub>22</sub>.

7. Waschmittel nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie nichtionische Tenside der Formel (I) enthalten, in der R<sup>1</sup> für lineare Alkylreste steht mit folgender Zusammensetzung: 0 bis 2 Gew.-% C<sub>12</sub>, 0 bis 7 Gew.-% C<sub>14</sub>, 45 bis 72 Gew.-% C<sub>16</sub>, 15 bis 55 Gew.-% C<sub>18</sub> und 0 bis 3 Gew.-% C<sub>20</sub>.
8. Waschmittel nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie nichtionische Tenside der Formel (I) enthalten, in der R<sup>1</sup> für lineare Alkylreste steht mit folgender Zusammensetzung: 0 bis 3 Gew.-% C<sub>12</sub>, 1 bis 10 Gew.-% C<sub>14</sub>, 0 bis 35 Gew.-% C<sub>16</sub>, 5 bis 50 Gew.-% C<sub>18</sub>, 5 bis 20 Gew.-% C<sub>20</sub>, 10 bis 75 Gew.-% C<sub>22</sub> und 0 bis 2 Gew.-% C<sub>24</sub>.
9. Waschmittel nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie nichtionische Tenside der Formel (I) enthalten, in der R<sup>1</sup> für lineare Alkylreste steht mit folgender Zusammensetzung: 0 bis 3 Gew.-% C<sub>10</sub>, 48 bis 58 Gew.-% C<sub>12</sub>, 19 bis 24 Gew.-% C<sub>14</sub>, 9 bis 12 Gew.-% C<sub>16</sub>, 11 bis 15 Gew.-% C<sub>18</sub> und 0 bis 0,5 Gew.-% C<sub>20</sub>.
10. Waschmittel nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie nichtionische Tenside der Formel (I) enthalten, in der R<sup>1</sup> für lineare Alkylreste steht mit folgender Zusammensetzung: 0 bis 2 Gew.-% C<sub>10</sub>, 65 bis 71 Gew.-% C<sub>12</sub>, 22 bis 28 Gew.-% C<sub>14</sub>, 4 bis 18 Gew.-% C<sub>16</sub> und 0 - 1 Gew.-% C<sub>18</sub>.
11. Waschmittel nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie nichtionische Tenside der Formel (I) enthalten, in der R<sup>1</sup> für lineare Alkylreste steht mit folgender Zusammensetzung: 0 bis 2 Gew.-% C<sub>10</sub>, 70 bis 75 Gew.-% C<sub>12</sub>, 24 bis 30 Gew.-% C<sub>14</sub>, 0 bis 2 Gew.-% C<sub>16</sub>.
12. Waschmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie nichtionische Tenside der Formel (I) enthalten, in der x für eine Zahl von 2 bis 15 steht.
13. Waschmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die anionischen und die nichtionischen Tenside in einem Gewichtsverhältnis von 20 : 80 bis 90 : 10 enthalten.
14. Waschmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Entschäumer mindestens eine wachsartige Verbindung enthalten.

15. Waschmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Entschäumer mindestens eine wachsartige Verbindung auf Paraffinbasis enthalten.
16. Waschmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Entschäumer mindestens eine wachsartige Verbindung auf Basis hydrierter oder partiell hydrierter Paraffine enthalten.
17. Waschmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Entschäumer mindestens eine wachsartige Verbindung aus der Gruppe der Ketone, Dialkylether, Fettalkohole, Fettsäuren, Fettalkylester, Dialkylcarbonatester, Fettsäureethylenglykolester, Hydroxystearinsäureester enthalten.
18. Waschmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Entschäumer mindestens eine wachsartige Verbindung auf Basis von Amidwachsen enthalten.
19. Waschmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Entschäumer mindestens eine wachsartige Verbindung auf Basis von Bisstearylethylenamid enthalten.
20. Waschmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Entschäumer mindestens eine wachsartige Verbindung und eine entschäumende Silikonverbindung enthalten.
21. Waschmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß die festen Waschmittel in Form von Pulvern, Extrudaten, Granulaten oder Tabletten vorliegen.
22. Verwendung von nichtionischen Tensiden der Formel (I) nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 als schaumreduzierende Verbindung für feste Waschmittel, enthaltend anionische Tenside und Entschäumer.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/05497

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C11D1/83 C11D3/00 B01D19/04 C11D3/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 598 586 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 25 May 1994 (1994-05-25) page 3, line 20 -page 4, line 25; claim 1; examples 9-12,15,16 ---	1,2,12, 13,21
X	US 5 804 544 A (THOEN CHRISTIAAN ARTHUR ET AL) 8 September 1998 (1998-09-08) column 8, line 14 - line 44; claim 1; example 1 ---	1,2, 12-21
X	WO 98 27189 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 25 June 1998 (1998-06-25)  page 8, line 29 - line 36; claims 1-5,11; example 1 ---  -/--	1,2, 12-14, 17,21

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 September 2000

Date of mailing of the international search report

27/09/2000

Name and mailing address of the ISA  
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer  
  
 Loiselet-Taisne, S

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/05497

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 495 146 A (PROCTER & GAMBLE) 14 December 1977 (1977-12-14) page 2, line 25 - line 34 -----	1,22
X	US 4 675 124 A (SEITER WOLFGANG ET AL) 23 June 1987 (1987-06-23)  column 7, line 7 - line 13; claims 1-4 column 11, line 14 - line 33 -----	1,2,4,5, 7,11-14, 20
X	US 4 102 823 A (MATHESON J NEAL ET AL) 25 July 1978 (1978-07-25)  column 14, line 44 - line 58; claims 1,2,4,12; example IV -----	1-3, 12-14, 17,21,22
X	EP 0 309 931 A (HENKEL KGAA) 5 April 1989 (1989-04-05) cited in the application claims 1-10; example 3 -----	1-7, 12-21
A	GB 1 533 118 A (PROCTER & GAMBLE) 22 November 1978 (1978-11-22) claims 1-5; example II -----	1,12,14, 21

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intern. Patent Application No

PCT/EP 00/05497

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0598586 A	25-05-1994	DE 69307660 D DE 69307660 T ES 2097994 T	06-03-1997 07-05-1997 16-04-1997
US 5804544 A	08-09-1998	AU 7326094 A BR 9407021 A CA 2166962 A EP 0705324 A JP 9502468 T TR 27965 A WO 9502665 A	13-02-1995 10-09-1996 26-01-1995 10-04-1996 11-03-1997 07-11-1995 26-01-1995
WO 9827189 A	25-06-1998	US 5972869 A AU 5609198 A EP 0946698 A ZA 9711283 A	26-10-1999 15-07-1998 06-10-1999 15-06-1999
GB 1495146 A	14-12-1977	BE 827781 A CA 1050379 A DE 2514675 A FR 2267368 A IT 1037236 B JP 51016305 A NL 7504263 A	10-10-1975 13-03-1979 23-10-1975 07-11-1975 10-11-1979 09-02-1976 14-10-1975
US 4675124 A	23-06-1987	DE 3514364 A EP 0200953 A JP 61247798 A	23-10-1986 12-11-1986 05-11-1986
US 4102823 A	25-07-1978	BE 806712 A CA 1014814 A DE 2354118 A FR 2204684 A GB 1399966 A IT 999110 B JP 49108108 A NL 7314866 A PH 10800 A	30-04-1974 02-08-1977 09-05-1974 24-05-1974 02-07-1975 20-02-1976 15-10-1974 02-05-1974 07-09-1977
EP 0309931 A	05-04-1989	DE 3732947 A AT 97011 T DE 3885563 D ES 2059462 T US 5002695 A	13-04-1989 15-11-1993 16-12-1993 16-11-1994 26-03-1991
GB 1533118 A	22-11-1978	BE 839359 A DE 2607508 A FR 2304668 A IT 1083951 B NL 7602394 A	09-09-1976 07-10-1976 15-10-1976 25-05-1985 21-09-1976

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05497

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>				
IPK 7	C11D1/83	C11D3/00 B01D19/04 C11D3/16		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK				
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>				
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)				
IPK 7 C11D B01D				
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)				
EPO-Internal				
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>				
Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
X	EP 0 598 586 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 25. Mai 1994 (1994-05-25) Seite 3, Zeile 20 -Seite 4, Zeile 25; Anspruch 1; Beispiele 9-12,15,16 ---	1,2,12, 13,21		
X	US 5 804 544 A (THOEN CHRISTIAAN ARTHUR ET AL) 8. September 1998 (1998-09-08) Spalte 8, Zeile 14 - Zeile 44; Anspruch 1; Beispiel 1 ---	1,2, 12-21		
X	WO 98 27189 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 25. Juni 1998 (1998-06-25)  Seite 8, Zeile 29 - Zeile 36; Ansprüche 1-5,11; Beispiel 1 ---	1,2, 12-14, 17,21		
	-/--			
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie				
<sup>a</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;">                     *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist                      *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist                      *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)                      *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht                      *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist                 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;">                     *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist                      *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden                      *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist                      *&amp;* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist                 </td> </tr> </table>			*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist			
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts		
15. September 2000		27/09/2000		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Loiselet-Taisne, S		

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Signales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05497

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 495 146 A (PROCTER & GAMBLE) 14. Dezember 1977 (1977-12-14) Seite 2, Zeile 25 - Zeile 34 ---	1,22
X	US 4 675 124 A (SEITER WOLFGANG ET AL) 23. Juni 1987 (1987-06-23)  Spalte 7, Zeile 7 - Zeile 13; Ansprüche 1-4 Spalte 11, Zeile 14 - Zeile 33 ---	1,2,4,5, 7,11-14, 20
X	US 4 102 823 A (MATHESON J NEAL ET AL) 25. Juli 1978 (1978-07-25)  Spalte 14, Zeile 44 - Zeile 58; Ansprüche 1,2,4,12; Beispiel IV ---	1-3, 12-14, 17,21,22
X	EP 0 309 931 A (HENKEL KGAA) 5. April 1989 (1989-04-05) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-10; Beispiel 3 ---	1-7, 12-21
A	GB 1 533 118 A (PROCTER & GAMBLE) 22. November 1978 (1978-11-22) Ansprüche 1-5; Beispiel II -----	1,12,14, 21

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05497

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0598586 A	25-05-1994	DE 69307660 D	06-03-1997
		DE 69307660 T	07-05-1997
		ES 2097994 T	16-04-1997
US 5804544 A	08-09-1998	AU 7326094 A	13-02-1995
		BR 9407021 A	10-09-1996
		CA 2166962 A	26-01-1995
		EP 0705324 A	10-04-1996
		JP 9502468 T	11-03-1997
		TR 27965 A	07-11-1995
		WO 9502665 A	26-01-1995
		WO 9827189 A	25-06-1998
		AU 5609198 A	15-07-1998
		EP 0946698 A	06-10-1999
		ZA 9711283 A	15-06-1999
GB 1495146 A	14-12-1977	BE 827781 A	10-10-1975
		CA 1050379 A	13-03-1979
		DE 2514675 A	23-10-1975
		FR 2267368 A	07-11-1975
		IT 1037236 B	10-11-1979
		JP 51016305 A	09-02-1976
		NL 7504263 A	14-10-1975
US 4675124 A	23-06-1987	DE 3514364 A	23-10-1986
		EP 0200953 A	12-11-1986
		JP 61247798 A	05-11-1986
US 4102823 A	25-07-1978	BE 806712 A	30-04-1974
		CA 1014814 A	02-08-1977
		DE 2354118 A	09-05-1974
		FR 2204684 A	24-05-1974
		GB 1399966 A	02-07-1975
		IT 999110 B	20-02-1976
		JP 49108108 A	15-10-1974
		NL 7314866 A	02-05-1974
		PH 10800 A	07-09-1977
		EP 0309931 A	05-04-1989
AT 97011 T	15-11-1993		
DE 3885563 D	16-12-1993		
ES 2059462 T	16-11-1994		
US 5002695 A	26-03-1991		
GB 1533118 A	22-11-1978	BE 839359 A	09-09-1976
		DE 2607508 A	07-10-1976
		FR 2304668 A	15-10-1976
		IT 1083951 B	25-05-1985
		NL 7602394 A	21-09-1976