

(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  
15. Februar 2001 (15.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/10992 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C11D 3/10,  
3/08, 3/22, 3/36, 3/39

Solingen (DE). ARTIGA GONZALEZ, Rene-Andres;  
Einsteinstrasse 5, D-40589 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07162

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CN, CZ, HU,  
ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA,  
ZA.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
26. Juli 2000 (26.07.2000)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

**Veröffentlicht:**

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(30) Angaben zur Priorität:  
199 36 612.8 4. August 1999 (04.08.1999) 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.

(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGE-  
SELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse  
67, D-40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: LIPHARD, Maria; Hülsebergstrasse 19,  
D-45279 Essen (DE). KOTTWITZ, Beatrix; Urden-  
bacher Allee 51, D-40593 Düsseldorf (DE). KIHN-BO-  
TULINSKI, Martina; Heiliger Born 42, D-42653

(54) Title: LOW-DOSE, SOLUBLE BUILDER

(54) Bezeichnung: NIEDERDOSIERTER, LÖSLICHER BUILDER

(57) Abstract: The invention relates to a soluble builder system for detergents and cleaning agents that is free of phosphates and aluminosilicates. The inventive detergents and cleaning agents contain a soluble builder system that substantially consists of a) one alkali silicate with a  $M_2O:SiO_2$  modulus in the range of 1:1,9 to 1:3,3, wherein M represents an alkali metal ion, b) alkali carbonate, c) one oxidatively modified oligosaccharide, d) one complexing phosphonate and e) optionally one acidifying component. The soluble builder system accounts for less than 40 % by weight of the entire agent and the alkali product of the agent is in the range of 7.0 to 11.4.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein lösliches Buildersystem für Wasch- und Reinigungsmittel zur Verfügung gestellt, das frei von Phosphaten und Aluminosilicaten ist. Erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel enthalten ein lösliches Buildersystem, das im wesentlichen aus a) einem Alkalisilicat mit einem Modul  $M_2O:SiO_2$ , wobei M für ein Alkalimetallion steht, aus dem Bereich von 1:1,9 bis 1:3,3, b) Alkalicarbonat, c) einem oxidativ modifizierten Oligosaccharid, d) einem zur Komplexbildung befähigten Phosphonat und e) gegebenenfalls einer sauer wirkenden Komponente, besteht, wobei das lösliche Buildersystem weniger als 40 Gew.-% des gesamten Mittels ausmacht und das Alkaliprodukt des Mittels in dem Bereich von 7,0 bis 11,4 liegt.



WO 01/10992 A1

### "Niederdosierter, löslicher Builder"

Die Erfindung beschäftigt sich mit phosphatfreien Wasch- und Reinigungsmitteln, die ein lösliches Buildersystem ohne Aluminosilicate aufweisen.

Die Builder oder Buildersysteme erfüllen in Wasch- und Reinigungsmitteln eine Vielzahl von Aufgaben, die sich mit der ständigen Veränderung der Zusammensetzung, der Angebotsform und der Herstellung von Waschmitteln in den letzten Jahren und Jahrzehnten ebenfalls beträchtlich ändern. Moderne Waschmittel enthalten heute ca. 30 bis 60 Gew.-% Buildersubstanzen. Diese gehören damit zu den wichtigsten Stoffklassen für den Aufbau von Wasch- und Reinigungsmitteln.

Wegen der hier angedeuteten Vielfalt und Evolution der Waschmittelsysteme sind die Aufgaben der Builder vielgestaltig und weder vollständig noch quantitativ definiert. Die Hauptanforderungen sind jedoch gut beschrieben. Zu nennen sind hier vor allem die Wasserenthärtung, die Verstärkung der Waschwirkung, eine Vergrauungsinhibierung und die Schmutzdispergierung. Builder sollen zu der für den Waschprozeß notwendigen Alkalität beitragen, ein hohes Aufnahmevermögen für Tenside zeigen, die Wirksamkeit der Tenside verbessern, positive Beiträge zu den Eigenschaften der Feststoffprodukte beispielsweise in Pulverform liefern, und damit strukturbildend wirken oder auch die Staubproblematik senken. Diese unterschiedlichen Anforderungen lassen sich üblicherweise mit nur einer Builderkomponente allein nicht erfüllen, so daß im Regelfall auf ein System von Buildern und Co-Buildern zurückgegriffen wird.

Aus ökologischen Gründen sind Phosphor und/oder Stickstoff enthaltende Builder als Waschmittelkomponenten in die Kritik geraten. In großem Umfange hat sich heute insbesondere in Textilwaschmittelformulierungen das dreidimensional vernetzte, wasserunlösliche Natriumalumosilicat Zeolith NaA durchgesetzt. In beträchtlichem Ausmaß, insbesondere im Rahmen der Textilwaschmittel, wird hier allerdings die Mitverwendung sogenannter CoBuilder nötig, insbesondere um unerwünschten Inkrustationen entgegenzuwirken. In großem Umfange werden heute zusammen mit Zeolith NaA polymere Polycarboxylate, insbesondere Copolymere auf Basis von Acrylsäure und Maleinsäure mit Molmassen im Bereich 20000 - 100000 g/mol, gemeinsam mit Soda zu diesem Zweck eingesetzt. Diese synthetischen Polymere ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren sind jedoch nur schwer biologisch abbaubar.

Unter ökologischen Gesichtspunkten erscheint es daher wünschenswert, diese Polymere durch andere Materialien zu ersetzen, die eine bessere biologische Abbaubarkeit aufweisen.

In der europäischen Patentanmeldung EP 0 874 890 werden oxidierte Oligosaccharide beschrieben, die am ursprünglich reduzierenden Ende eine Carbonsäurefunktion aufweisen. Diese Oligosaccharide sind den natürlichen Oligosacchariden sehr ähnlich. Daher liegt die Vermutung nahe, daß diese Verbindungen sich auch biologisch vergleichbar gut abbauen lassen. In der Anmeldung wird gezeigt, daß Zeolith-haltige Mittel, die derartige modifizierte Oligosaccharide enthalten, in ihrer Waschleistung mit solchen Mitteln vergleichbar sind, die anstelle der Oligosaccharide Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymere enthalten.

Zeitgleich mit der Entwicklung des Zeolith NaA als Builder wurde vorgeschlagen, ausgewählte wasserlösliche amorphe Natriumsilicatverbindungen als Buildersubstanzen in Wasch- und Reinigungsmitteln einzusetzen. Verwiesen wird beispielsweise auf die US-Patentschriften 3,912,649, 3,956,467, 3,838,193 und 3,879,527. Beschrieben sind hier amorphe Natriumsilicatverbindungen als Buildersubstanzen, die durch Sprühtrocknung wäßriger Wasserglaslösungen, anschließendes Mahlen und nachfolgendes Verdichten und Abrunden unter zusätzlichem Wasserentzug des Mahlgutes hergestellt werden. Gemäß der EP-A-0 444 415 werden Waschmittel mit 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Tensids, 0,5 bis 60 Gew.-% eines Gerüststoffes sowie üblichen Waschhilfsstoffen vorgeschlagen, wobei das Kennzeichen darin liegt, daß als Gerüststoff ein amorphes wasserarmes Natriumdisilicat mit einem Wassergehalt von 0,3 bis 6 Gew.-% eingesetzt wird.

In der deutschen Offenlegungsschrift DE 2240309 wird ein zeolithfreies Mittel beschrieben, welches 5 bis 40 Gew.-% Tensid, 30 bis 70 Gew.-% Alkalicarbonat, 1 bis 30 Gew.-% Komplexbilder, bevorzugt Citrat sowie 0,05 bis 15 Gew.-% eines Ablagerungsverhinderers für Calciumcarbonat enthält. Bei diesem Ablagerungsverhinderer handelt es sich entweder um ein Phosphat, eine Phosphonsäure oder ein polymeres Carboxylat.

Mit Wasch- oder Reinigungsmitteln mit reduziertem Gehalt an Zeolithen befaßt sich die DE -A-44 42 977. Es werden extrudierte Wasch- oder Reinigungsmittel mit

Schüttgewichten oberhalb 600 g/l hergestellt, welche anionische und gegebenenfalls nichtionische Tenside sowie wasserlösliche Buildersubstanzen wie Natriumcarbonat und amorphes Natriumsilicat in dem Maße enthalten, daß auf Zeolith teilweise oder ganz verzichtet werden kann, ohne daß es bei der Extrusion zu verfahrenstechnischen Problemen bei der Herstellung dieser Mittel kommt. Dies wurde dadurch erreicht, daß bei einer Beschränkung des Gehalts an Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) im Mittel auf kleiner 19 Gew.-% der Gehalt aus der Summe an Natriumcarbonat und amorphem Natriumsilicat (jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) 10 bis 40 Gew.-% beträgt, wobei das Gewichtsverhältnis Natriumcarbonat zu Natriumsilicat im Bereich von 5:1 bis 1:10 liegt und das eingesetzte Natriumcarbonat mindestens teilweise in Form eines Granulats vorgelegen hat.

In der internationalen Patentanmeldung WO 98/20105 wird ein Phosphat- und Aluminosilicat-freies Mittel vorgestellt, das neben Tensiden und Polyethylenglycol ein Buildersystem, auf Basis von Carbonat, Sulfat, Silicat und Polycarboxylat enthält. Vorteile dieses Mittels bestehen im Preis und dem Umweltverhalten des Buildersystems. Bevorzugte Ausführungsformen weisen ein Verhältnis Natriumcarbonat zu Natriumsulfat von 1:1 bis 1:3 auf.

Aus der älteren deutschen Patentanmeldung DE 199 126 79 ist ein Zeolith-freies Buildersystem bekannt, das aus Alkalisilikat, Alkalicarbonat, polymeren Polycarboxylat mit einer Molmasse < 10000 g/mol, Phosphonat und einer sauren Komponente besteht. Dieses lösliche Buildersystem wird niedrig dosiert, d.h. weniger als 40 Gew.-% des Waschmittels werden von diesem Buildersystem beansprucht und das Alkaliprodukt dieses Mittels liegt in dem Bereich von 7,0 bis 11,4. Im Vergleich zu einem Zeolith-haltigen Buildersystem weist dieses lösliche Buildersystem Vorteile insbesondere im Rückstandsverhalten auf. Jetzt wurde gefunden, daß derartige Mittel mit einem Zeolith-freien, löslichen Buildersystem auch dann Vorteile gegenüber vergleichbaren Mitteln mit Zeolith-basierten Buildersystem aufweisen, wenn die Mittel anstelle der polymeren Polycarboxylate modifizierte Oligosaccharide enthalten.

Ein erster Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltend mindestens ein anionisches Tensid und im wesentlichen kein Aluminosilicat, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein lösliches Buildersystem, im wesentlichen bestehend aus a) einem Alkalisilikat mit einem Modul

M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>, wobei M für ein Alkalimetallion steht, aus dem Bereich von 1:1,9 bis 1:3,3, b) einem Alkalicarbonat, c) einem oxidativ modifizierten Oligosaccharid, d) einem zur Komplexbildung befähigten Phosphonat und e) gegebenenfalls einer sauer wirkenden Komponente, enthalten, das lösliche Buildersystem weniger als 40 Gew.-% des gesamten Mittels ausmacht und das Alkaliprodukt der Mittel in dem Bereich von 7,0 bis 11,4 liegt.

Das Alkaliprodukt ist eine Größe, die Aussagen über die Alkalität von Wasch- oder Reinigungsmitteln zulässt. Zur Bestimmung des Alkaliprodukts wird eine pH-Titration einer 10 Gew.-%-igen Lösung des Mittels in Wasser mit einer pH-Elektrode und 1,0 molarer Salzsäure durchgeführt. Dabei errechnet sich das Alkaliprodukt wie folgt:

$$\text{Alkaliprodukt} = \frac{10 \cdot 0,4 \cdot V}{E \cdot 6} + \text{Anfangs-pH}$$

*V*: Verbrauch an 1,0 molarer HCl bei pH = 10 (in ml)

*E*: Einwaage in g

*Anfangs-pH*: pH der 10 Gew.-%-igen Lösung

Liegt das Alkaliprodukt über 10, so läßt es Aussagen über den Anfangs-pH sowie über das Puffervermögen der Lösung zu; liegt es bei oder unter 10, so ist es identisch mit dem Anfangs-pH, Aussagen über das Pufferverhalten der Lösung sind aus der Größe dann nicht möglich.

Das Alkaliprodukt der erfindungsgemäßen Mittel liegt in dem Bereich von 7,0 bis 11,4. Vorzugsweise liegt es in dem Bereich 8,5 bis 11,2, wobei die Mittel in einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ein Alkaliprodukt von  $10,7 \pm 0,4$  aufweisen.

Dabei wird das Alkaliprodukt der Mittel durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung bestimmt und kann insbesondere mit Hilfe der sauer wirkenden Komponente gezielt beeinflußt werden. Zu diesem Zweck eignen sich alle zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln geeigneten sauren Komponenten. Dies können sowohl Carbonsäuren als auch Mineralsäuren oder saure Salze von Mineralsäuren sein. Unter den Carbonsäuren sind dabei insbesondere solche bevorzugt, die sich auch als Cobuilder eignen. Hier sind insbesondere Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren,

Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen, zu nennen. Dabei können diese Säuren wasserfrei oder in Form ihrer Hydrate eingesetzt werden. Unter den einsetzbaren Mineralsäuren sind insbesondere Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure und Salzsäure, sowie deren saure Salze, zu nennen. In den erfindungsgemäßen Mitteln werden als saure Komponenten vorzugsweise Citronensäure und/oder Natriumhydrogensulfat eingesetzt, wobei der alleinige Einsatz von Citronensäure eine besonders vorteilhafte Ausführungsform darstellt. Der Gehalt des Mittels an der sauer wirkenden Komponente beträgt bevorzugt jedoch nicht mehr als 10,0 Gew.-%; in besonders bevorzugten Ausführungsformen liegt er in dem Bereich 0,1 und 5 Gew.-%. Dabei kann die saure Komponente prinzipiell in jedem Herstellungsstadium der Mittel zugegeben werden. Bevorzugt ist es jedoch, wenn die sauer wirkende Komponente dem Wasch- oder Reinigungsmittel nachträglich zugemischt wird, wobei die sauer wirkende Komponente entweder alleine oder in Form von Compounds mit anderen, vorzugsweise neutral reagierenden, Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltstoffen vorliegt.

Wesentlich für das Alkaliprodukt ist weiter der Gesamtgehalt an Buildersubstanzen. Er soll in den erfindungsgemäßen Mitteln nicht über 40 Gew.-% liegen, wobei er in einer bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung in dem Bereich von 20 bis 35 Gew.-% liegt. Besonders niedrige Gehalte an Buildersubstanzen sind dann möglich, wenn das in der Waschflotte aktive Alkalicarbonat vorwiegend nicht über den direkten Eintrag von Alkalicarbonat, beispielsweise Soda erfolgt, sondern wenn das Alkalicarbonat von Vorstufen, die erst während des Verfahrens Alkalicarbonat bilden, zu Verfügung gestellt wird. Zu nennen ist hier insbesondere Alkalipercarbonat, das unter dem Einfluß von Feuchtigkeit Alkalicarbonat freisetzt. Dabei liefert beispielsweise, das bevorzugt als Bleichmittel eingesetzte Natriumpercarbonat in der Waschflotte 68 % seines Gewichtes als Soda. Wird Natriumpercarbonat als Bleiche eingesetzt, so liefert es mindestens 30 Gew.-% des gesamten in der Waschflotte aktiven Alkalicarbonats, vorzugsweise sogar über 50 Gew.-%. Dennoch wird Natriumpercarbonat erfindungsgemäß nicht zu dem löslichen Buildersystem gerechnet, da es primär ein Bleichmittel ist. Dementsprechend können in Mitteln, die Natriumpercarbonat als Bleichmittel enthalten, besonders niedrige Gehalte an dem löslichen Buildersystem ohne Nachteile in den Wascheigenschaften eingestellt werden. Derartige Mittel enthalten vorzugsweise nur 10 bis 25 Gew.-% des löslichen Builders.

Aufgrund des insbesondere im Verhältnis zum möglichen Tensidgehalt niedrigen Buildergehaltes können die Mittel im Waschprozeß auch niedrig dosiert werden. So ist es bevorzugt, wenn das Mittel so dosiert wird, daß während des Waschganges in einer Haushaltswaschmaschine maximal 45 g, bevorzugt zwischen 10 und 35 g, des löslichen Buildersystems eingesetzt werden. Dabei ist durch die in der Waschflotte enthaltenen Buildermengen gewährleistet, daß die Builder eine ausreichende Wasserenthärterfunktion wahrnehmen. Dabei kann das Buildersystem vorzugsweise weitgehend unabhängig von der Wasserhärte dosiert werden. Jedoch kann es bei großen Wasserhärten bevorzugt sein, wenn Buildermengen in der oberen Hälfte des angegebenen Bereichs von 20 bis 45 g, insbesondere von 25 bis 35 g, in dem Waschgang dosiert werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zum Waschen von Textilien bei dem ein erfindungsgemäßes Mittel eingesetzt wird. Dieses Mittel wird dabei vorzugsweise so dosiert, daß während des Waschganges in einer Haushaltswaschmaschine maximal 45 g, bevorzugt zwischen 10 und 35 g, des löslichen Buildersystems eingesetzt werden. Dabei kann das Buildersystem vorzugsweise weitgehend unabhängig von der Wasserhärte dosiert werden. Jedoch kann es bei großen Wasserhärten bevorzugt sein, wenn Buildermengen in der oberen Hälfte des angegebenen Bereichs von 20 bis 45 g, insbesondere von 25 bis 35 g, in dem Waschgang dosiert werden.

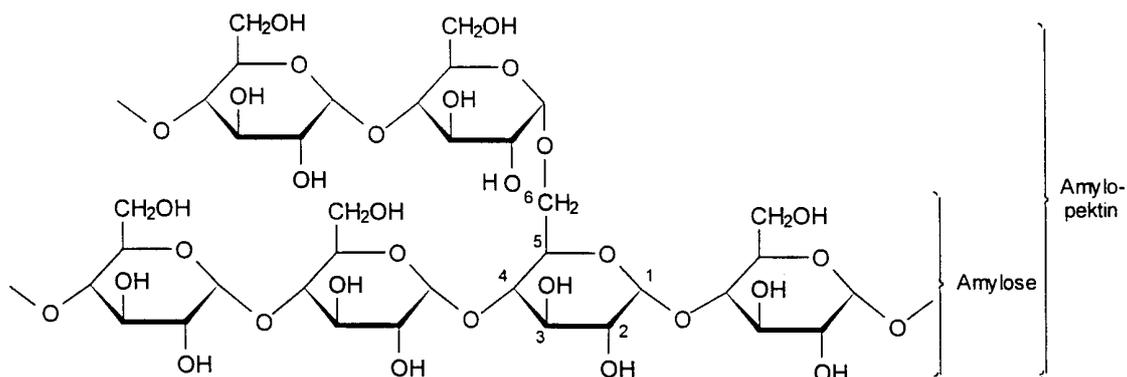
Bei den im Buildersystem eingesetzten Alkalicarbonaten handelt es sich vorzugsweise um Natrium- und/oder Kaliumcarbonat, wobei insbesondere der Einsatz von Natriumcarbonat bevorzugt ist. Dabei wird der Gehalt an diesen Alkalicarbonaten vorzugsweise so gewählt, daß der Gehalt an in der Waschflotte aktivem Alkalicarbonat 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% und insbesondere mindestens 15 Gew.-%, des gesamten Mittels ausmacht.

Bei dem erfindungsgemäß einzusetzenden oxidativ modifizierten Oligosaccharid handelt es sich um eine Verbindung, die aus der Substanzklasse der oxidierten Stärken oder Stärkederivate, insbesondere der thermisch oder enzymatisch abgebauten Stärkederivate, ausgewählt ist. Stärke gehört ebenso wie Glykogen oder Cellulose zu den Homoglykanen. Stärke besteht aus 3 verschiedenen D-Glucopyranose-Polymeren, der Amylose, dem Amylopektin und einer sogenannten Zwischenfraktion, die auch als

anormales Amylopektin bezeichnet wird, sowie Wasser (ca. 20%, je nach Sorte und Lagerungsbedingungen), kleineren Mengen Eiweiß, Fetten und esterartig gebundener Phosphorsäure. Der Gehalt der Stärke an diesen Bestandteilen schwankt je nach Sorte. Höhere Pflanzen enthalten 0–40% Amylose bezogen auf die Trockensubstanz. Die Zwischenfraktion steht strukturell zwischen der Amylose und dem Amylopektin. Bei analytischen Bestimmungen der Stärke wird die Zwischenfraktion meist dem Amylopektin zugerechnet.

Amylose besteht aus überwiegend linear  $\alpha$ -1,4-glykosidisch verknüpfter D-Glucose. Als Diffusionsamylose bezeichnet man den Teil der Amylose, der in Wasser bei Temperaturen  $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$  löslich ist. Bei Temperaturen von  $60\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhält man Diffusionsamylose, die frei ist von Amylopektin. Stärke mit mehr als 70% Amylose wird als Hochamylose-Stärke bezeichnet, z. B. Markerbsen-Stärke (70% Amylose) und Amylomis-Stärke ( $>50\%$  Amylose). Der Wasser- und Amylose-Gehalt von Stärke wird durch NIR-Spektroskopie bestimmt. Die Ketten bilden Doppelhelices.

Amylopektin enthält neben den für Amylose beschriebenen  $\alpha$ -1,4-Verknüpfungen auch in einer Menge von 4–6%  $\alpha$ -1,6-Bindungen



Der durchschnittliche Abstand zwischen den Verzweigungsstellen beträgt etwa 12 bis 17 Glucose-Einheiten. Die Molmasse ( $M_R = 107\text{--}108$ ) entspricht ca. 105 Glucose-Einheiten, womit Amylopektin zu den größten Biopolymeren gehört. Die Verzweigungen sind derart über das Molekül verteilt, daß sich eine Büschelstruktur mit relativ kurzen Seitenketten entwickelt. Zwei dieser Seitenketten bilden jeweils eine Doppelhelix. Durch

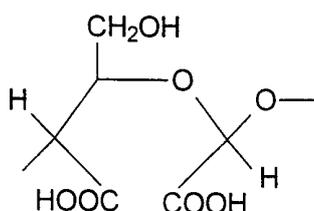
die vielen Verzweigungsstellen ist Amylopektin in Wasser relativ gut löslich und wird enzymatisch besser abgebaut. Mit steigendem Amylopektin-Gehalt nimmt die Kristallinität eines Stärkekorns zu und die Verkleisterungsenergien steigen an. Stärken, die ausschließlich Amylopektin enthalten (von bestimmten Mais- und Kartoffelsorten), nennt man Wachsvarietäten. Das Aussehen der Stärkekörner ist typisch für die jeweilige Stammpflanze. Amylose liefert Komplexe, in denen organische oder andere Moleküle in der Helixstruktur eingelagert werden; mit Iod bildet sie den blau gefärbten Iod-Stärke-Komplex, dessen Absorptionsmaximum von der Kettenlänge der Amylose abhängig ist. Amylopektin bildet einen rötlich braunen Komplex mit Iod. Amylose kann von Amylopektin durch Zusatz von n-Butanol zu einer heißen Stärke-Dispersion abgetrennt werden: Beim Abkühlen fällt der Amylose-n-Butanol-Komplex aus.

Stärke ist ein Reservekohlenhydrat, das von vielen Pflanzen in Form von 1–200 µm großen Stärke-Körnern in verschiedenen Pflanzenteilen gespeichert wird, z. B. in Knollen oder Wurzeln [Kartoffeln, Maranta (Arrowroot), Maniok (Tapioka), Batate], in Getreidesamen (Weizen, Mais, Roggen, Reis, Gerste, Hirse, Hafer, Sorghum), in Früchten (Kastanien, Eicheln, Erbsen, Bohnen und anderen Hülsenfrüchte, Bananen) sowie im Mark (Sagopalme).

Die Gewinnung von Stärke aus pflanzlichen Rohstoffen erfolgt vorzugsweise aus Mehl von Mais, Kartoffeln, Weizen, Reis u. Maniok (Tapioka), wobei die Stärke-Körner nach Abtrennung des Klebers mechanisch auf nassem Wege aus dem Zellverband herausgelöst werden; weltweit ist Mais die bedeutendste Stärke-Stammpflanze.

Oxidationsprozesse an Stärke oder Stärkederivaten, insbesondere Stärkepyrolysat oder enzymatischen Abbauprodukten der Stärke, können prinzipiell mit jedem geeigneten Oxidationsmittel durchgeführt werden. Dabei können endständige Aldehydgruppen zu Säurefunktionen oxidiert werden und/oder Alkoholgruppen zu Aldehyd- oder Säurefunktionen oxidiert werden. Bevorzugt eingesetzte oxidativ modifizierte Stärkederivate enthalten jedoch im wesentlichen nur Alkohol und Säurefunktionen. Das Vorliegen von Aldehydfunktionen ist in den erfindungsgemäß bevorzugten Stärkederivaten unerwünscht. Prinzipiell zählen zu den oxidierten Stärken jedoch auch die Dialdehydstärken, die bei der Behandlung von Stärken mit selektiv wirkenden Oxidationsmitteln, wie z.B. Periodsäure, anfallen. Diese Polymere neigen jedoch zur Vernetzung unter Ausbildung wasserunlöslicher Filme. Daher ist ihr Einsatz in

erfindungsgemäßen Mitteln weniger bevorzugt und nur in Kombination mit ganz bestimmten Inhaltsstoffen möglich. Werden diese Dialdehydstärken noch weiter bis zur Dicarboxystärken oxidiert, in denen Einheiten des folgenden Typs



als komplexierende Gruppe vorliegen, so können derartige Verbindungen sehr wohl in den erfindungsgemäßen Waschmitteln enthalten sein.

Grob zusammenfassend gilt: Eine Vielzahl von Oxidationsmitteln ist für die Oxidation von Polysacchariden, insbesondere von ausschließlich aus Glucose aufgebauten Polyglucosanen gebräuchlich. Genannt seien beispielsweise (Luft)-Sauerstoff, Wasserstoff-Peroxid, Natriumhypochlorit beziehungsweise -bromit, Periodsäure beziehungsweise Periodate, Blei(IV)-Acetat, Stickstoffdioxid und Cer(IV)-Salze. Diese Oxidationsmittel reagieren sehr unterschiedlich mit den Anhydroglucoseeinheiten. So bewirken beispielsweise Perjodate oder Blei(IV)-Acetat eine C-C Spaltung der Anhydroglucose-Ringe; man erhält aus Cellulose die sogenannte 2,3-Dialdehydcellulose und analog aus Stärke Dialdehydstärke. Bekannt ist außerdem, daß bei der Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Cellulose die Oxidation der primären Alkoholgruppe zur Carboxylgruppe die weitaus überwiegende Reaktion ist. Das Oxidationsmittel, in der Regel im Gleichgewicht mit Distickstofftetroxid vorliegend, kann dabei gasförmig oder gelöst in einem inerten organischen Lösungsmittel eingesetzt werden. Auch von der Stärke ausgehend lassen sich entsprechend weitgehend selektive Oxidationen der primären Alkoholgruppe der Anhydroglucoseeinheiten zur Carboxylgruppe bewerkstelligen. So ist aus der US-amerikanischen Patentschrift US 2 472 590 die Oxidation von Stärke mit gasförmigem oder in Wasser beziehungsweise in verschiedenen organischen Lösungsmitteln gelöstem Stickstoffdioxid bekannt.

Unter diesen Bedingungen erhält man die annähernd vollständige Umwandlung der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen erst nach sehr langen Reaktionszeiten, die unter Umständen bis zu mehreren Tagen betragen können. Außerdem werden bei den bekannten Verfahren hohe Stickstoffdioxidmengen, bezogen

auf zu oxidierendes Polysaccharid, benötigt. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110 ist eine wesentliche Verbesserung der Herstellung derartiger Oxidationsprodukte von Polysacchariden bekannt. Die dort offenbarte Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß Polycarboxylate aus Polysacchariden in einem einfachen Verfahren in hohen Ausbeuten zu gewinnen sind, wenn die Oxidationsreaktion mit Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid in Gegenwart von Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen und vorzugsweise bei erhöhten Drucken durchgeführt wird. Die Formulierung "Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid" steht dabei für das unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen vorliegende Gleichgewichtsgemisch aus Stickstoffdioxid und seinem Dimeren Distickstofftetroxid.

Wenn man die in diesem Dokument beschriebene Variante der suspensions- und lösungsmittelfreien Oxidation mit gasförmigem Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid durchführt, erhält man ein selektiv an C<sub>6</sub> oxidiertes Polysaccharid in fester Form. Für den direkten Einsatz als Builder oder Builderkomponente (Cobuilder) in Wasch- oder Reinigungsmitteln ist diese wenig wasserlösliche Säureform weniger bevorzugt; man bevorzugt in der Regel den Einsatz des oxidierten Polysaccharids in Form eines wasserlöslichen Salzes, das heißt des Neutralisationsproduktes der bei der Oxidation anfallenden Polycarbonsäure. Diese Neutralisation kann mit wäßriger Base durchgeführt werden. Bei dieser Vorgehensweise gelangt man zu wäßrigen Lösungen des Polycarboxylats, die, wenn man das Polycarboxylat als Feststoff benötigt, einen energieaufwendigen Trocknungsschritt notwendig machen. Hinzunehmen kann dies bei der Herstellung fester Wasch- oder Reinigungsmittel sein, wenn man einen wäßrigen Aufarbeitungsschritt zur Entfernung von Nitrat und Nitrit direkt nach der eigentlichen Oxidationsreaktion und das Weiterverarbeiten der wäßrigen neutralisierten Polycarboxylatlösung im Rahmen von Sprühtrocknungsprozessen vorsieht. Nachteilig ist hierbei das Anfallen von wäßrigen Polycarboxylatlösungen im Rahmen von Herstellverfahren von Wasch- und Reinigungsmitteln, die das Zusammenmischen von Feststoffkomponenten beinhalten, da hierbei das Entfernen von Wasser aus der Polycarboxylatlösung und die Überführung des gelösten Polycarboxylats in einen Feststoff unumgänglich ist.

Bei einer bevorzugten in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 26443 beschriebenen Verfahrensvariante, gemäß der sowohl auf die wäßrige Aufarbeitung der Umsetzungsprodukte von Polysacchariden mit Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid wie auch auf deren Vakuumbehandlung verzichtet werden kann und man dennoch zu

Produkten mit akzeptabel niedrigen Nitrat- und Nitritgehalten gelangt, wenn man vor Abschluß der eigentlichen Oxidationsreaktion die Zufuhr des Oxidationsmittels Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid beendet und die Temperatur auf einen Wert oberhalb der Reaktionstemperatur erhöht, erscheint die wäßrige Neutralisation der so hergestellten Polycarbonsäure und die anschließende Trocknung der wäßrigen Polycarboxylatlösung geradezu paradox.

Daher ist ein Verfahren zur Herstellung von festen Polycarbonsäuresalzen aus Polysacchariden durch Oxidation mit gasförmigem Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid unter Umwandlung zumindest eines Teils der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen und wenigstens anteilsweiser Neutralisation der entstehenden Carbonsäuregruppen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die feste Polycarbonsäure mit einem festen Neutralisationsmittel vermischt, besonders bevorzugt. Dieses Verfahren ist in der Patentanmeldung DE-A-195 07 717 beschrieben.

Dabei wird die der Neutralisation vorangehende Oxidation des Polysaccharids vorzugsweise so geführt wie in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 26 443 beschrieben. Dies bedeutet, daß man die Reaktion des zu oxidierenden Polysaccharids mit Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid nur so lange durchführt, daß der gewünschte Oxidationsgrad, das heißt der Umwandlungsgrad der primären Alkoholgruppen in Carboxylgruppen, nur zu höchstens 90 %, vorzugsweise zu 60 % bis 85 % und insbesondere zu 65 % bis 80 % erreicht wird. Das vollständige Erreichen des gewünschten Oxidationsgrades erfolgt dabei erst in der Nachoxidationsphase, das heißt bei beendeter Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid-Zufuhr und im Vergleich zur Oxidationsphase um mindestens 10 °C, vorzugsweise 15 °C bis 80 °C und insbesondere 20 °C bis 50 °C erhöhten Temperatur. Dabei ist darauf zu achten, daß durch die Erhöhung der Temperatur eine Obergrenze von 160 °C möglichst nicht überschritten wird, da bei höheren Temperaturen zunehmend Zersetzung beobachtet wurde.

Die vor Erreichen des vollständigen Umsatzes abubrechende Oxidationsreaktion wird vorzugsweise bei Temperaturen von 30 °C bis 70 °C, insbesondere von 40 °C bis 60 °C durchgeführt. Dabei kann Sauerstoff, allein oder im Gemisch mit unter den Reaktionsbedingungen inertem Gas, anwesend sein, dessen Zugabe einmalig beim Reaktionsbeginn oder mehrfach, gewünschtenfalls kontinuierlich, während der Reaktion erfolgen kann. Bei letztgenannter Reaktionsführung kann die Oxidationsreaktion bekanntlich temperatur- oder druckabhängig über die Sauerstoffdosierung gesteuert wer-

den. Vorzugsweise regelt man die Sauerstoffzugabe so, daß die Reaktionstemperatur im Bereich von 30 °C bis 70 °C bleibt.

Als inerte, das heißt bei den jeweils gewünschten Verfahrensbedingungen nicht reagierende Gase können Edelgase wie Helium oder Argon und Kohlendioxid, insbesondere aber Stickstoff, Stickstoffmonoxid und Distickstoffmonoxid, aber auch beliebige Mischungen derartiger Gase eingesetzt werden. Der Sauerstoffgehalt in der Gas Mischung liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 1 Vol.-% bis 30 Vol.-%, insbesondere von 3 Vol.-% bis 10 Vol.-%. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beinhaltet die Zuführung von Sauerstoff durch das Aufpressen von Luft.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß im Reaktionssystem vor Beginn der Oxidationsreaktion ein Druck von weniger als 10 bar, insbesondere von 2 bar bis 6 bar, bei der gewünschten Reaktionstemperatur durch Aufpressen eines genannten Inertgases eingestellt wird und anschließend Sauerstoff oder ein Gemisch aus Sauerstoff mit einem genannten Inertgas, mehrfach, gewünschtenfalls kontinuierlich, aufgepresst wird. Die Zugabe von Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid kann dabei vor oder nach der Sauerstoffzugabe beziehungsweise dem Beginn der Sauerstoffzugabe erfolgen. Dabei kann es erforderlich sein, das Reaktionsgefäß nach dem anfänglichen Aufpressen des Inertgases auf die gewünschte Reaktionstemperatur aufzuheizen. Während des Ablaufs der Oxidationsreaktion, die zweckmäßig unter intensiver Durchmischung der Reaktionspartner erfolgt, kann die Reaktionstemperatur in der Regel ohne äußere Heizung allein durch die Zugabemenge des Sauerstoffs gehalten werden.

Bei dem Oxidationsschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens gelangt das Oxidationsmittel aus der Gasphase direkt auf die festen, möglichst intensiv durchmischten Polysaccharidsubstrate zur Einwirkung. Bevorzugt ist dabei die Oxidation in einer Wirbelschicht aus Polysaccharid, deren Wirbelmittel ein Stickstoffdioxid-haltiges Gas ist. Ein solches Oxidationsverfahren ist in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 02 851 beschrieben. Unter Wirbelschicht soll dabei - ohne auf diese Art der Erzeugung beschränkt zu sein - die Erscheinung verstanden werden, die zu beobachten ist, wenn auf waagrechten, perforierten Böden lagerndes feinkörniges Schüttgut von unten von Gasen, als Wirbelmittel bezeichnet, durchströmt wird.

Eine insbesondere bevorzugte Klasse oxidativ modifizierter Oligosaccharide sind

oxidierte Dextrin-Derivate. Dextrine sind 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 500000 g/mol. 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 2000 bis 30000 g/mol. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 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-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 und EP-A-0 542 496 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 bevorzugt ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 00 018. Bevorzugtes Monomer in diesem nach oxidativer Modifikation erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzenden Oligosaccharid ist Glukose. Der mittlere Oligomerisierungsgrad, der als analytisch zu ermittelnde Größe auch gebrochene Zahlenwerte annehmen kann, liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 20, insbesondere 2 bis 10. Das vorzugsweise als Builder beziehungsweise Cobuilder eingesetzte Oligosaccharid ist an seinem ursprünglich reduzierenden Ende oxidativ unter Verlust eines C-Atoms modifiziert worden. Falls das ursprünglich reduzierende Ende des Oligosaccharids eine Anhydroglukose-Einheit gewesen ist, liegt nach Modifikation eine Arabinonsäure-Einheit vor:



Diese oxidative Modifikation kann beispielsweise mit Hilfe von Fe-, Cu-, Ag-, Co- oder Ni-Katalysatoren, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 92/18542 beschrieben,

mit Hilfe von Pd-, Pt-, Rh- oder Os-Katalysatoren, wie in der europäischen Patentschrift EP 0 232 202 beschrieben, oder mittels eines Chinon/Hydrochinon-Systems im Alkalischen unter Zusatz von Sauerstoff und gegebenenfalls Nachbehandlung mit Wasserstoffperoxid erfolgen. Bei dem mittels derartiger Oxidationsverfahren modifizierbaren Oligosaccharid-Ausgangsstoff handelt es sich vorzugsweise um ein Oligosaccharid mit einem Dextrose-Equivalent (DE) im Bereich von 20 bis 50. Brauchbar sind insbesondere sogenannte Glukosesirupe (DE 20 - 37) und die oben erwähnten Dextrine, die beide durch partielle Hydrolyse von Stärke, die nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden kann, zugänglich sind und die als solche oder in höherpolymerer Form, beispielsweise als Stärke in obengenannten Oxidationsverfahren eingesetzt werden können, wenn unter den Bedingungen der Oxidation auch ein entsprechender Abbau der Polymerkettenstruktur der Stärke stattfindet. Vorzugsweise weisen die so oxidativ modifizierten Oligosaccharide am ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$  eine Gruppe  $-\text{COOH}$  auf.

In erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln ist vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% des oxidativ modifizierten Oligosaccharids, das normalerweise in Form seines Alkalisalzes eingesetzt wird, enthalten. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung und des erfindungsgemäßen Waschverfahrens sind Konzentrationen an oxidativ modifiziertem Oligosaccharid in der Waschflotte von 0,001 Gew.-% bis 0,05 Gew.-% bevorzugt.

Bei den Alkalisilicaten handelt es sich in erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsformen um amorphe Natriumsilicate 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 Natriumsilicaten 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 Silicate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel 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 Silicate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A-4400024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundierte amorphe Silicate und übertrocknete röntgenamorphe Silicate. Granulare amorphe Alkalisilicate mit Schüttgewichten von mindestens 700 g/l lassen sich beispielsweise nach einem in der Patentanmeldung WO 97/34977 beschriebenen Verfahren herstellen, das von der Sprühtrocknung ausgeht und die Verdichtung des sprühtrockneten Beads einschließt. Dabei wird das sprühtrocknete Bead vermahlen und gleichzeitig oder anschließend unter Zugabe eines flüssigen Granulierhilfsmittels granuliert, wobei Schüttgewichte von mindestens 700 g/l - bis hin zu oberhalb 1000 g/l - eingestellt werden.

Insbesondere können die Alkalisilicate erfindungsgemäß auch in Zubereitungsformen eingesetzt werden, in denen sie gemeinsam mit Alkalicarbonat vorliegen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden kristalline, schichtförmige Natriumsilicate der allgemeinen Formel  $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , wobei 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 Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate 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  $\delta$ -Natriumdisilicate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt.

Unabhängig davon, welches Alkalisilicat eingesetzt wird, beträgt der Gesamtgehalt an Alkalisilicat in den Mitteln vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Eine weitere Komponente des Buildersystems bilden Phosphonate. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt,

wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden. Derartige Phosphonate sind in den Mitteln üblicherweise in Mengen von 0,05 bis 2,0 Gew.-% enthalten, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-%.

Aluminosilicate sind in den Mitteln nicht oder nur in geringen Mengen enthalten. Wenn sie enthalten sind, dann jedoch nicht wegen ihrer wasserenthärtenden Wirkung oder ihrer Trägerfunktion. Sie können lediglich dann enthalten sein, wenn sie als Granulierhilfsmittel, beispielsweise zur Abpuderung, verwendet werden. Dementsprechend liegt der Gehalt an kristallinen Aluminosilicaten in den Mitteln bei weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise sogar bei weniger als 3 Gew.-%. Als Aluminosilicate werden dabei vorzugsweise die Zeolithe A, P, X und Y eingesetzt. Geeignet sind jedoch auch Mischungen aus A, X, Y und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP<sup>®</sup> (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Von besonderem Interesse ist auch ein cokristallisiertes Natrium/Kalium-Aluminiumsilicat aus Zeolith A und Zeolith X, welches als VEGOBOND AX<sup>®</sup> (Handelsprodukt der Firma Condea Augusta S.p.A.) im Handel erhältlich ist.

Als weitere Cobuilder neben dem modifizierten Oligosaccharid können auch polymere Polycarboxylate in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein. Es handelt sich dabei vorzugsweise um Homo- oder Copolymere, die Acrylsäure- und oder Maleinsäure-Einheiten enthalten. Dabei werden in einer bevorzugten Ausführungsform Polymere mit Molmassen unter 10000 g/l eingesetzt, wobei es sich bei diesen Polymeren vorzugsweise um Homopolymere der Polyacrylsäure handelt. Insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 3000 bis 8000 und besonders bevorzugt von 4000 bis 5000 g/mol aufweisen, haben sich als erfindungsgemäß

besonders gut geeignet erwiesen. Bei den in dieser Schrift für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich um gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$ , die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen. Neben diesen kurzkettigen Polyacrylaten können in den Mitteln auch copolymerere Polycarboxylate, die eine Molmasse zwischen 20000 und 70000 g/mol aufweisen, enthalten sein. Als besonders geeignet haben sich dabei Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise in der EP-B-727448 Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen. In einer weiteren bevorzugten Variante werden Mischungen der kurzkettigen Polyacrylate mit Molmassen  $< 10000$  g/mol mit den copolymeren Polycarboxylaten mit Molmassen zwischen 20000 und 70000 g/mol eingesetzt. Unabhängig davon, welche polymeren Polycarboxylate eingesetzt werden, ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß, wenn polymere Polycarboxylate eingesetzt werden, das Verhältnis der modifizierten Oligosaccharide zu polymeren Polycarboxylaten in dem Bereich 2:1 bis 1:20, insbesondere 1:1 bis 1:15, liegt. In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel jedoch kein polymeres Polycarboxylat. Als Cobuilder fungiert dann ausschließlich das modifizierte Oligosaccharid.

Wichtige Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Mittel sind Tenside, insbesondere Aniontenside, die wenigstens in Mengen von 0,5 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sind. Hierzu zählen insbesondere Sulfonate und Sulfate, aber auch Seifen.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht.

Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden.

Geeignet sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, die durch  $\alpha$ -Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden, in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um die  $\alpha$ -sulfonierten Ester der hydrierten Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, wobei auch Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%, vorhanden sein können. Insbesondere sind  $\alpha$ -Sulfofettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Mit besonderem Vorteil werden die Methylester der  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (MES), aber auch deren verseifte Disalze eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfate und C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate sowie C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate insbesondere bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN<sup>(R)</sup> erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>-Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengerter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkoside) in Betracht. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarkoside bzw. die Sarkosinate und hier vor allem Sarkosinate von höheren und gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Oleylsarkosinat.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Zusammen mit diesen Seifen oder als Ersatzmittel für Seifen können auch die bekannten Alkenylbernsteinsäuresalze eingesetzt werden.

Die anionischen Tenside (und Seifen) können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanol-amin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Die anionischen Tenside sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bzw. werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% enthalten bzw. eingesetzt.

Neben den anionischen Tensiden und den kationischen, zwitterionischen und amphoteren Tensiden sind vor allem nichtionische Tenside bevorzugt.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-

Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit 7 EO, C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können – wie oben beschrieben - auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub>, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl – die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann – zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I), in der R<sup>1</sup>CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>2</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht:



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



in der R<sup>3</sup> für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>4</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylenrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>5</sup> für einen linearen, verzweigten oder

cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO 95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Als Niotenside sind C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuremethylester mit durchschnittlich 3 bis 15 EO, insbesondere mit durchschnittlich 5 bis 12 EO bevorzugt, während als Bindemittel – wie oben beschrieben – vor allem höher ethoxylierte Fettsäuremethylester vorteilhaft sind. Insbesondere C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuremethylester mit 10 bis 12 EO können sowohl als Tenside als auch als Bindemittel eingesetzt werden.

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

Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen und zwei

hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten „Spacer“ voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden jedoch unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur dimere, sondern auch trimere Tenside verstanden.

Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 03 061. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 13 391 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen.

Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in den internationalen Patentanmeldungen WO-A-95/19953, WO-A-95/19954 und WO95-A-/19955 beschrieben werden.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat, das Natriumperboratmonohydrat und das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Wie bereits weiter oben ausgeführt wird in einer bevorzugten Ausführungsform Natriumpercarbonat als Bleichmittel eingesetzt.

Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen zählen Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), Schauminhibitoren, Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze wie Sulfate und Chloride in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukosyluril (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-A-196 16 693 und DE-A-196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Glucanolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO-A-94/27970, WO-A-94/28102, WO-A-94/28103, WO-A-95/00626, WO-A-95/14759 und WO-A-95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 43 177 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.

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C<sub>18</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind

beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Auch Oxidoreduktosen sind geeignet.

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, Pullulasen 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, Enzymmi-

schungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

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

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 Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-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.

Die erfindungsgemäßen Mittel können beliebige Schüttgewichte aufweisen. Dabei reicht die Palette der möglichen Schüttgewichte von niedrigen Schüttgewichten unter 600 g/l, beispielsweise 300 g/l, über den Bereich mittlerer Schüttgewichte von 600 bis 750 g/l bis zum Bereich hoher Schüttgewichte von mindestens 750 g/l. In einer bevorzugten Variante der erfindungsgemäßen Mittel mit hohen Schüttgewichten liegt das Schüttgewicht jedoch sogar oberhalb von 800 g/l, wobei Schüttgewichte oberhalb 850 g/l besonders vorteilhaft sein können. Bei derartigen Superkompaktaten kommen die Vorteile des löslichen Buildersystems besonders zum Tragen, da derartige kompakte Mittel besondere Anforderungen an die Inhaltsstoffe stellen, um gut dispergierbar zu sein. Daneben führt das niederdosierte Buildersystem unabhängig vom Schüttgewicht zu zusätzlichen Vorteilen bei der Einsparung von Verpackungsvolumen und reduziert den Chemikalieneintrag pro Waschgang in die Umwelt.

Zur Herstellung solcher Mittel sind beliebige, aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren, geeignet. Erfindungswesentlich ist dabei lediglich, daß in dem Mittel eine sauer wirkende Komponente so dosiert wird, daß das Alkaliprodukt des resultierenden Mittels in dem Bereich von 7,0 bis 11,4 liegt. Wie bereits oben beschrieben, liegt das Alkaliprodukt dabei vorzugsweise in dem Bereich 8,5 bis 11,2.

Bevorzugt werden die Mittel dadurch hergestellt, daß verschiedene teilchenförmige Komponenten, die Wasch- und/oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe enthalten und zusammen mindestens 60 Gew.-% des gesamten Mittels bilden, miteinander vermischt werden.

Insbesondere kann es bevorzugt sein, daß die sauer wirkende Komponente dem Wasch- oder Reinigungsmittel nachträglich zugemischt wird, wobei die sauer wirkende Komponente entweder alleine oder in Form von Compounds mit anderen, vorzugsweise neutral reagierenden, Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffen zugemischt wird.

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 Wasch- und/oder Reinigungsmittel-inhaltsstoffen 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-A-40 30 688 sowie die weiterführenden Veröffentlichungen gemäß DE-A-42 04 035; DE-A-42 04 090; DE-A-42 06 050; DE-A-42 06 521; DE-A-42 06 495; DE-A-42 08 773; DE-A-42 09 432 und DE-A-42 34 376.

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 Bindemittel eingesetzt werden. Im weiteren Verlauf der Beschreibung dieser Erfindung wird Einfachheit halber nur noch von einem oder dem Bindemittel die Rede sein. Dabei soll jedoch klargestellt sein, daß an sich immer auch der Einsatz von mehreren, verschiedenen Bindemitteln und Mischungen aus verschiedenen Bindemitteln möglich ist. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Bindemittel eingesetzt, daß bei Temperaturen bis maximal 130°C, vorzugsweise bis maximal 100 °C und insbesondere bis 90 °C bereits vollständig als Schmelze vorliegt. Das Bindemittel muß also je nach Verfahren und Verfahrensbedingungen ausgewählt werden oder die Verfahrensbedingungen, insbesondere die Verfahrenstemperatur, müssen - falls ein bestimmtes Bindemittel gewünscht wird - an das Bindemittel angepaßt werden.

Der eigentliche Verdichtungsprozeß erfolgt dabei vorzugsweise bei Verarbeitungstemperaturen, die zumindest im Verdichtungsschritt mindestens der Temperatur des Erweichungspunkts, wenn nicht sogar der Temperatur des Schmelzpunkts des Bindemittels entsprechen. 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 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 12000 und insbesondere zwischen 1000 und 4000. Eine weitere Gruppe besteht aus Mono- und/oder Disuccinaten der Polyalkylenglykole, welche wiederum relative Molekülmassen zwischen 600 und 6000, vorzugsweise zwischen 1000 und 4000 aufweisen. Für eine genauere Beschreibung der modifizierten Polyalkylenglykolether wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO-A-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 Trimethylol-propan 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 2000 und 12000, vorteilhafterweise um 4000, wobei Polyethylen-glykole mit relativen Molekülmassen unterhalb 3500 und oberhalb 5000 insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 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 3500 und 5000 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 30000. Bevorzugt sind hierbei relative Molekülmassenbereiche zwischen 3000 und 30000, beispielsweise um 10000. Polyvinylpyrrolidone werden vorzugsweise nicht als alleinige Bindemittel, sondern in Kombination mit anderen, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen, eingesetzt.

Als geeignete weitere Bindemittel haben sich Rohstoffe erwiesen, welche Rohstoffe wasch- oder reinigungsaktiven Eigenschaften aufweisen, also beispielsweise nichtionische Tenside mit Schmelzpunkten von mindestens 45 °C oder Mischungen aus nichtionischen Tensiden und anderen Bindemitteln. Zu den bevorzugten nichtionischen Tensiden gehören alkoxylierte Fett- oder Oxoalkohole, insbesondere C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole. Dabei haben sich Alkoxylierungsgrade, insbesondere Ethoxylierungsgrade von durchschnittlich 18 bis 80 AO, insbesondere EO pro Mol Alkohol und Mischungen aus diesen als besonders vorteilhaft erwiesen. Vor allem Fettalkohole mit durchschnittlich 18 bis 35 EO, insbesondere mit durchschnittlich 20 bis 25 EO, zeigen vorteilhafte Bindereigenschaften im Sinne der vorliegenden Erfindung. Gegebenenfalls können in Bindemittelmischungen auch ethoxylierte Alkohole mit durchschnittlich weniger EO-

Einheiten pro Mol Alkohol enthalten sein, beispielsweise Talgfettalkohol mit 14 EO. Allerdings ist es bevorzugt, diese relativ niedrig ethoxylierten Alkohole nur in Mischung mit höher ethoxylierten Alkoholen einzusetzen. Vorteilhafterweise beträgt der Gehalt der Bindemittel an diesen relativ niedrig ethoxylierten Alkoholen weniger als 50 Gew.-%, insbesondere weniger als 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Bindemittel. Vor allem üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte nichtionische Tenside wie C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole mit durchschnittlich 3 bis 7 EO, welche bei Raumtemperatur an sich flüssig vorliegen, sind vorzugsweise in den Bindemittelmischungen nur in den Mengen vorhanden, daß dadurch weniger als 2 Gew.-% dieser nichtionischen Tenside, bezogen auf das Verfahrensendprodukt, bereitgestellt werden. Wie bereits oben beschrieben ist es allerdings weniger bevorzugt, in den Bindemittelmischungen bei Raumtemperatur flüssige nichtionische Tenside einzusetzen. In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform sind derartige nichtionische Tenside aber kein Bestandteil der Bindemittelmischung, da diese nicht nur den Erweichungspunkt der Mischung herabsetzen, sondern auch zur Klebrigkeit des Endprodukts beitragen können und außerdem durch ihre Neigung, beim Kontakt mit Wasser zu Vergelungen zu führen, auch dem Erfordernis der schnellen Auflösung des Bindemittels/der Trennwand im Endprodukt nicht im gewünschten Umfang genügen. Ebenso ist es nicht bevorzugt, daß übliche in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzte Aniontenside oder deren Vorstufen, die Aniontensidsäuren, in der Bindemittelmischung enthalten sind. Andere nichtionische Tenside, die als Bindemittel geeignet sind, stellen die nicht zu Vergelungen neigenden Fettsäuremethylesterethoxylate, insbesondere solche mit durchschnittlich 10 bis 25 EO dar (genauere Beschreibung dieser Stoffgruppe siehe unten). Besonders bevorzugte Vertreter dieser Stoffgruppe sind überwiegend auf C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren basierende Methylester, beispielsweise gehärteter Rindertalgmethylester mit durchschnittlich 12 EO oder mit durchschnittlich 20 EO. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Bindemittel eine Mischung eingesetzt, welche C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400 bis 4000 eingesetzt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Bindemittel eine Mischung eingesetzt, welche überwiegend auf C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren basierende Methylester mit durchschnittlich 10 bis 25 EO, insbesondere gehärteten Rindertalgmethylester mit durchschnittlich 12 EO oder durchschnittlich 20 EO, und einem C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und/oder Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 400 bis 4000 enthält.

Als besonders vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung haben sich Bindemittel erwiesen, die entweder allein auf Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 oder auf einer Mischung aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO und einem der oben beschriebenen Fettsäuremethylesterethoxylate oder auf einer Mischung aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol auf Basis Kokos oder Talg mit durchschnittlich 20 EO, einem der oben beschriebenen Fettsäuremethylesterethoxylate und einem Polyethylenglykol, insbesondere mit einer relativen Molekülmasse um 4000, basieren.

In geringen Mengen können neben den hier genannten Substanzen noch weitere geeignete Substanzen in dem Bindemittel enthalten sein.

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 der Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren mittels einer Extrusion durchgeführt, wie sie beispielsweise in dem europäischen Patent EP-B-486592 oder den internationalen Patentanmeldungen WO 93/02176 und WO 94/09111 bzw. WO 98/12299 beschrieben werden. Dabei wird ein festes Vorgemisch unter Druck strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmbare Granulatdimension zugeschnitten. Das homogene und feste Vorgemisch enthält ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel, welches bewirkt, daß das Vorgemisch unter dem Druck bzw. unter dem Eintrag spezifischer Arbeit plastisch erweicht und extrudierbar wird. Bevorzugte Plastifizier- und/oder Gleitmittel sind Tenside und/oder Polymere.

Zur Erläuterung des eigentlichen Extrusionsverfahrens wird hiermit ausdrücklich auf die obengenannten Patente und Patentanmeldungen verwiesen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dabei das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich 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. In dieser Ausführungsform 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 in einer wichtigen Ausführungsform 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, erfindungsgemäß aber nicht zwingend erforderlich. Es kann gerade bevorzugt sein, nach dem Kompaktierungsschritt keine Trocknung mehr durchzuführen.

Alternativ können Extrusionen/Verpressungen auch in Niederdruckextrudern, in der Kahl-Presse (Fa. Amandus Kahl) oder im Bextruder der Fa. Bepex durchgeführt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sieht die Erfindung nun vor, daß die Temperaturführung im Übergangsbereich der Schnecke, des Vorverteilers und der Düsenplatte derart gestaltet ist, 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.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren mittels einer Walzenkompaktierung durchgeführt. Hierbei wird das Vorgemisch gezielt zwischen zwei glatte oder mit Vertiefungen von definierter Form versehene Walzen eingelegt 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 Wasch- oder Reinigungsmittelteilchen 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.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren mittels einer Pelletierung durchgeführt. 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 erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneter Apparat wird beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 38 16 842 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 erfindungsgemäß 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 Wasch- oder Reinigungsmittel 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-A-195 24 287 und DE-A-195 47 457 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, wobei dieselben Bindemittel wie in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können. Zur Schmelzagglomerierung der Feinanteile an die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß hergestellten Basisgranulate wird ausdrücklich auf die Offenbarung in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-195 24 287 und DE-A-195 47 457 verwiesen.

### Beispiele

Die erfindungsgemäßen Mittel E1 und E2 wurden aus Einzelkomponenten zusammengemischt, wobei Citronensäure so zudosiert wurde, daß die Mittel ein Alkaliprodukt von  $10,7 \pm 0,4$  aufwiesen. Die Vergleichsbeispiele wurden analog hergestellt, enthalten jedoch übliche Buildersysteme auf Basis von Zeolith bzw. Soda und Acryl/Maleinsäure-Copolymer (s. Tabelle 1). Alle hergestellten Waschmittel enthielten 9,5 Gew.-% Natriumalkylbenzolsulfonat, 4,1 Gew.-% Fettalkoholethoxylat, 1,0 Gew.-% Seife, 11,6 Gew.-% Natriumpercarbonat (E1, V1, V3) bzw. 16,7 % Perborattetrahydrat (E2/V2), 2,4 Gew.-% TAED, 2,0 Gew.-% Enzymgranulate und sonstige Hilfsstoffe. Daneben enthielten die Waschmittel Builder gemäß Tabelle 1 und auf 100 Gew.-% Wasser, Salze und sonstige in geringen Mengen eingesetzte Waschmittelinhaltsstoffe (z.B. Entschäumer, Farbstoffe).

**Tabelle 1:** Builder in den untersuchten Waschmitteln (in Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel und wasserfreie Aktivsubstanz).

	E1	E2	V1	V2	V3
Silicat	2,7	2,7	-	-	1,2
Zeolith A	-	-	-	-	16,7
Soda	5,8	13,3	5,8	13,3	16,7
Polycarboxylat (M = 20000-70000 g/mol)	-	-	2,6	2,6	3,3
modifiziertes Oligosaccharid	2,6	2,6	-	-	-
Phosphonat (HEDP)	0,14	0,14	0,14	0,14	0,2
Citronensäure wasserfrei	0,6	0,6	0,6	0,6	-

**Silicat:** amorphes Natriumsilicat mit  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 2,4$

**Polycarboxylat (M = 20000-70000 g/mol):**

Sokalan CP5<sup>®</sup>; Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer; M = 35000 g/mol; Handelsprodukt der Firma BASF

**modifiziertes Oligosaccharid:** eingesetzt wurde ein oxidativ modifiziertes Oligosaccharid gemäß der Patentanmeldung EP-A-0 874 890.

Die Prüfung der Waschmittel erfolgte unter praxisnahen Bedingungen in Haushaltswaschmaschinen. Hierzu wurden die Maschinen mit 3,0 kg sauberer Füllwäsche und 0,5 kg Testgewebe beschickt, wobei das Testgewebe zur Untersuchung des Primärwaschverhaltens zum Teil mit üblichen Testanschmutzungen imprägniert war und zur Prüfung des Sekundärwaschvermögens aus weißem Gewebe bestand. Als weiße Testgewebe wurden Streifen aus standardisiertem Baumwollgewebe (Wäscherei-

forschungsanstalt Krefeld; WFK), Nessel (BN), Wirkware (Baumwolltrikot; B) und Frottiergewebe (FT) verwendet. Zur Bestimmung der Vergrauung wurden in den letzten 5 Waschgängen jeweils Strängchen mit 3 g Staub / Hautfett auf Baumwollgarn (15 g) zugegeben. Waschbedingungen: Leitungswasser von 23°d (äquivalent 230 mg CaO/l), eingesetzte Waschmittelmenge pro Mittel und Maschine: 135 g, 90°C-Waschprogramm (inklusive Aufheizphase), Flottenverhältnis (kg Wäsche : Liter Waschlauge im Hauptwaschgang) 1:5,7, dreimaliges Nachspülen mit Leitungswasser, Abschleudern und Trocknen.

Gemäß der Dosierung von 135 g Waschmittel pro Maschine lagen in der Waschflotte die in Tabelle 2 angegebenen Mengen an Builder vor.

**Tabelle 2:** Bei einer Dosierung von 135 g in der Waschflotte enthaltene Mengen an Builder.

	E1	E2	V1	V2	V3
Silicat [g]	3,6	3,6	3,6	3,6	1,6
Zeolith A [g]	0	0	0	0	22,4
Soda [g]	7,8	18,0	7,8	18,0	22,4
Polycarboxylat (M = 20000-70000 g/mol) [g]	0	0	3,5	3,5	4,5
modifiziertes Oligosaccharid	3,5	3,5	0	0	0
Phosphonat [g]	0,19	0,19	0,19	0,19	0,27
Gesamtmenge [g]	15,1	25,3	15,1	15,1	51,2

Im Primärwaschverhalten zeigten sich bei den erfindungsgemäßen Beispielen keine signifikanten Unterschiede zu dem Vergleichsversuch. Nach 25 Waschzyklen wurde der Aschegehalt der Textilproben in Doppelbestimmungen bestimmt.

### Patentansprüche

1. Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltend mindestens ein anionisches Tensid und im wesentlichen kein Aluminosilicat, dadurch gekennzeichnet, daß es ein lösliches Buildersystem, im wesentlichen bestehend aus a) einem Alkalisilicat mit einem Modul  $M_2O:SiO_2$ , wobei M für ein Alkalimetallion steht, aus dem Bereich von 1:1,9 bis 1:3,3, b) Alkalicarbonat, c) einem oxidativ modifiziertem Oligosaccharid, d) einem zur Komplexbildung befähigten Phosphonat und e) gegebenenfalls einer sauer wirkenden Komponente, enthält, das lösliche Buildersystem weniger als 40 Gew.-% des gesamten Mittels ausmacht und das Alkaliprodukt des Mittels in dem Bereich von 7,0 bis 11,4 liegt.
2. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während des Waschgangs in einer Haushaltswaschmaschine maximal 45 g, bevorzugt zwischen 10 und 35 g, des löslichen Buildersystems eingesetzt werden.
3. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten
  - a) in dem Mittel in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 3 bis 10 Gew.-%;
  - b) in solchen Mengen, daß der Gehalt an in der Waschflotte aktivem Alkalicarbonat 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% und insbesondere mindestens 15 Gew.-%, beträgt;
  - c) in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 2 bis 6,5 Gew.-%
  - d) in Mengen von 0,05 bis 2,0 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-%,
  - e) in Mengen von 0 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, enthalten sind.
4. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkaliprodukt des Mittels in dem Bereich von 8,5 bis 11,2 liegt.

5. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem oxidativ modifiziertem Oligosaccharid um ein oxidiertes Dextrin-Derivat, insbesondere ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, weiter bevorzugt insbesondere von 2 bis 30, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, handelt.
6. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem oxidativ modifiziertem Oligosaccharid um ein Maltodextrin mit einem DE zwischen 3 und 20 oder einen Trockenglucosesirup mit einem DE zwischen 20 und 37 oder ein sogenanntes Gelbdextrin oder ein Weißdextrin mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol oder Mischungen derartiger Verbindungen handelt.
7. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem oxidativ modifiziertem Oligosaccharid um ein Dextrin handelt, bei dem mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion oxidiert ist.
8. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem oxidativ modifiziertem Oligosaccharid um ein Oligosaccharid handelt, welches an seinem ursprünglich reduzierendem Ende statt der Gruppe  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$  eine Gruppe  $-\text{COOH}$  aufweist.
9. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel neben dem modifizierten Oligosaccharid auch mindestens ein polymeres Polycarboxylat enthält, wobei es sich bei den polymeren Polycarboxylaten um ein polymeres Polycarboxylat mit einer Molmasse kleiner 10000 g/mol, insbesondere ein homopolymeres Polyacrylat handeln kann, oder um ein copolymeres Polycarboxylat handeln kann, das vorzugsweise ein Copolymer von (Meth-)acrylsäure mit Maleinsäure ist, und eine Molmasse aus dem Bereich 20000 bis 70000 g/mol aufweist und das Verhältnis von c) zu den polymeren Polycarboxylaten vorzugsweise im Bereich von 2:1 bis 1:20, besonders bevorzugt in dem Bereich von 1:1 bis 1:15, liegt.

10. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel kein polymeres Polycarboxylat enthält.
11. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die sauer wirkende Komponente e) dem Wasch- oder Reinigungsmittel nachträglich zugemischt wurde, wobei die sauer wirkende Komponente entweder alleine oder in Form von Compounds mit anderen, vorzugsweise neutral reagierenden, Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffen vorliegt.
12. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente a) um ein amorphes Natriumsilicat handelt, das vorzugsweise ein Modul  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  aus dem Bereich von 1:2 bis 1:2,8 aufweist, und bei der Komponente c) um ein modifiziertes Oligosaccharid handelt, wobei der mittlere Oligomerisierungsgrad des modifizierten Oligosaccharids im Bereich von 2 bis 20, insbesondere 2 bis 10 liegt, und bei der Komponente e) um Citronensäure handelt.
13. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß in dem modifizierten Oligosaccharid c) am ursprünglich reduzierenden Ende des Oligosaccharids eine Arabionsäure-Einheit vorliegt.
14. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel als bleichende Komponente Natriumpercarbonat enthält, wobei das Natriumpercarbonat mindestens 30 Gew.-% des in der Waschflotte aktiven Alkalicarbonats bildet.
15. Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels, das im wesentlichen kein Aluminosilicat enthält, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Mittel eine sauer wirkende Komponente so dosiert wird, daß das Alkaliprodukt des resultierenden Mittels in dem Bereich von 7,0 bis 11,4 liegt und das Mittel ein oxidativ modifiziertes Oligosaccharid enthält.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem oxidativ modifiziertem Oligosaccharid um ein oxidiertes Dextrin-Derivat, insbesondere ein

- Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, weiter bevorzugt insbesondere von 2 bis 30, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, handelt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem oxidativ modifiziertem Oligosaccharid um ein Maltodextrin mit einem DE zwischen 3 und 20 oder einen Trockenglucosesirup mit einem DE zwischen 20 und 37 oder ein sogenanntes Gelbdextrin oder ein Weißdextrin mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol oder Mischungen derartiger Verbindungen handelt.
  18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem oxidativ modifiziertem Oligosaccharid um ein Dextrin handelt, bei dem mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion oxidiert ist.
  19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Oligosaccharid an seinem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe – CH(OH)-CHO eine Gruppe – COOH aufweist
  20. Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkaliprodukt des resultierenden Mittels in dem Bereich von 8,5 bis 11,2 liegt.
  21. Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß verschiedene teilchenförmige Komponenten, die Wasch- und/oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe enthalten und zusammen mindestens 60 Gew.-% des gesamten Mittels bilden, miteinander vermischt werden.
  22. Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 15 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die sauer wirkende Komponente dem Wasch- oder Reinigungsmittel nachträglich zugemischt wird, wobei die sauer wirkende Komponente entweder alleine oder in Form von Compounds mit anderen,

vorzugsweise neutral reagierenden, Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffen zugemischt wird.

23. Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 15 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß wäßrige Zubereitungen des Alkalisilicats und des Alkalicarbonats gemeinsam mit anderen Wasch- und/oder Reinigungsmittelinhaltsstoffen in einer Trockeneinrichtung versprüht werden.
24. Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Trockeneinrichtung um einen Trockenturm zur Sprühtrocknung handelt.
25. Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 15 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch anschließend einem Kompaktierungsschritt unterworfen werden, wobei weitere Inhaltsstoffe den Mitteln erst nach dem Kompaktierungsschritt zugemischt werden.
26. Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 15 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Kompaktierung als Preßagglomeration durchgeführt wird.
27. Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Preßagglomeration in einem Walzenkompaktor durchgeführt wird.
28. Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Preßagglomeration als Extrusion durchgeführt wird.
29. Verfahren zum Waschen von Textilien, dadurch gekennzeichnet, daß ein Waschmittel enthaltend ein lösliches Buildersystem, im wesentlichen bestehend aus a) einem Alkalisilicat mit einem Modul  $M_2O:SiO_2$ , wobei M für ein Alkalimetallion steht, aus dem Bereich von 1:1,9 bis 1:3,3, b) einem Alkalicarbonat, c) einem oxidativ modifizierten Oligosaccharid, d) einem zur Komplexbildung befähigten Phosphonat

und e) gegebenenfalls eine sauer wirkende Komponente, mindestens ein anionisches Tensid und im wesentlichen kein Aluminosilicat, eingesetzt wird.

30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel so dosiert wird, daß während des Waschgangs in einer Haushaltswaschmaschine maximal 45 g, bevorzugt zwischen 10 und 35 g, des löslichen Buildersystems eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/07162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D3/10 C11D3/08 C11D3/22 C11D3/36 C11D3/39

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

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.
A	EP 0 542 496 A (PROCTER & GAMBLE) 19 May 1993 (1993-05-19) cited in the application  claims 1-8 example VB figures	1-8, 10-13, 15-22, 29, 30
A	WO 97 20905 A (HENKEL KGAA) 12 June 1997 (1997-06-12) claims examples page 3, last paragraph -page 7, paragraph 1 page 11, paragraph 2 -page 13, paragraph 2 page 14, paragraph 2  -/--	1-22, 29, 30

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

23 October 2000

Date of mailing of the international search report

30/10/2000

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

Neys, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/07162

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 42 28 786 A (HENKEL KGAA) 3 March 1994 (1994-03-03)  claims examples page 2, line 1 -page 3, line 36 page 4, line 34 -page 5, line 17 ---	1-8, 15-21, 23-30
P,A	DE 199 12 679 A (HENKEL KGAA) 29 June 2000 (2000-06-29)  the whole document ---	1-4,9, 11,14, 15,20-30
A	FR 2 726 002 A (RHONE POULENC CHIMIE) 26 April 1996 (1996-04-26) claims examples -----	1-4,10, 15,29,30

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07162

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0542496	A	19-05-1993	AT 166362 T	15-06-1998
			DE 69225558 D	25-06-1998
			DE 69225558 T	07-01-1999
			US 5565556 A	15-10-1996
-----				
WO 9720905	A	12-06-1997	DE 19545727 A	12-06-1997
			DE 19613880 A	09-10-1997
			EP 0874889 A	04-11-1998
-----				
DE 4228786	A	03-03-1994	AT 154071 T	15-06-1997
			DE 59306692 D	10-07-1997
			WO 9405762 A	17-03-1994
			EP 0656937 A	14-06-1995
			ES 2102055 T	16-07-1997
			JP 8500626 T	23-01-1996
-----				
DE 19912679	A	29-06-2000	WO 0039261 A	06-07-2000
-----				
FR 2726002	A	26-04-1996	AU 3808295 A	15-05-1996
			WO 9612784 A	02-05-1996
-----				

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/07162

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C11D3/10 C11D3/08 C11D3/22 C11D3/36 C11D3/39  
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**  
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 IPK 7 C11D

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

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 542 496 A (PROCTER & GAMBLE) 19. Mai 1993 (1993-05-19) in der Anmeldung erwähnt  Ansprüche 1-8 Beispiel VB Abbildungen  ---	1-8, 10-13, 15-22, 29,30
A	WO 97 20905 A (HENKEL KGAA) 12. Juni 1997 (1997-06-12) Ansprüche Beispiele Seite 3, letzter Absatz -Seite 7, Absatz 1 Seite 11, Absatz 2 -Seite 13, Absatz 2 Seite 14, Absatz 2  ---  -/--	1-22,29, 30

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :  
 "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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden  
 "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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  23. Oktober 2000	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts  30/10/2000
---	--

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  Neys, P
---	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07162

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 42 28 786 A (HENKEL KGAA) 3. März 1994 (1994-03-03)  Ansprüche Beispiele Seite 2, Zeile 1 -Seite 3, Zeile 36 Seite 4, Zeile 34 -Seite 5, Zeile 17 ---	1-8, 15-21, 23-30
P,A	DE 199 12 679 A (HENKEL KGAA) 29. Juni 2000 (2000-06-29)  das ganze Dokument ---	1-4,9, 11,14, 15,20-30
A	FR 2 726 002 A (RHONE POULENC CHIMIE) 26. April 1996 (1996-04-26) Ansprüche Beispiele -----	1-4,10, 15,29,30

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07162

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0542496 A	19-05-1993	AT 166362 T	15-06-1998
		DE 69225558 D	25-06-1998
		DE 69225558 T	07-01-1999
		US 5565556 A	15-10-1996
WO 9720905 A	12-06-1997	DE 19545727 A	12-06-1997
		DE 19613880 A	09-10-1997
		EP 0874889 A	04-11-1998
DE 4228786 A	03-03-1994	AT 154071 T	15-06-1997
		DE 59306692 D	10-07-1997
		WO 9405762 A	17-03-1994
		EP 0656937 A	14-06-1995
		ES 2102055 T	16-07-1997
		JP 8500626 T	23-01-1996
DE 19912679 A	29-06-2000	WO 0039261 A	06-07-2000
FR 2726002 A	26-04-1996	AU 3808295 A	15-05-1996
		WO 9612784 A	02-05-1996