



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C11D 1/83, 10/04, 11/00, 1/14, 1/28</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/13771</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Juni 1994 (23.06.94)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/03428</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 6. December 1993 (06.12.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 42 185.3 15. December 1992 (15.12.92) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÖCKER, Monika [DE/DE]; Im Rottfeld 14, D-42799 Leichlingen (DE). KRINGS, Peter [DE/DE]; Wedelstrasse 72, D-47807 Krefeld (DE). PASTURA, Amerigo [DE/DE]; Sauerbruchstrasse 3a, D-58453 Witten (DE). SMULDERS, Eduard [NL/DE]; Menzelweg 15, D-40724 Hilden (DE). STEVERMANN, Birgit [DE/DE]; Turmstrasse 11, D-45894 Gelsenkirchen (DE). UPADEK, Horst [DE/DE]; Im Sandforst 26, D-40883 Ratingen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(54) Title: GRANULATED WASHING AND CLEANING AGENTS WITH A HIGH SURFACTANT CONTENT</p> <p>(54) Bezeichnung: GRANULARE WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL MIT HOHEM TENSIDGEHALT</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns granulated washing and cleaning agents with a bulk density of 700 g/l or more which have a high surfactant content and contain easily degradable anionic surfactants. Such agents have enhanced dissolving power and rinsing behaviour if they contain 20 to 55 % by wt. of anionic and non-ionic surfactants plus optionally included soaps, the content in the agents of C₈-C₂₂ alcohol sulphates, ethoxylated alcohol sulphates, α-alkylsulphonic acid esters and mixtures thereof is more than 8 % by wt. and the ratio by weight of these anionic surfactant sulphates and/or alkylsulphonic acid esters to non-ionic surfactants is 10:1 to 1:1.25.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Granulare Wasch- und Reinigungsmittel mit einem Schüttgewicht von 700 g/l und darüber, welche einen hohen Tensidgehalt und Aniontenside mit gutem Abbauverhalten enthalten, weisen ein verbessertes Löseverhalten und Einspülverhalten auf, wenn sie 20 bis 55 Gew.% an anionischen und nichtionischen Tensiden sowie gegebenenfalls einschließlich Seife enthalten, wobei der Gehalt der Mittel an C₈-C₂₂-Alkoholsulfaten, ethoxylierten Alkoholsulfaten, α-Sulfofettsäureestern und Mischungen aus diesen oberhalb 8 Gew.-%, das Gewichtsverhältnis dieser aniontensidischen Sulfate und/oder Sulfofettsäureester zu Niotensiden 10:1 bis 1:1,25 beträgt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Granulare Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Tensidgehalt"

Die Erfindung betrifft granulare Wasch- und Reinigungsmittel, die sowohl einen hohen Tensidgehalt als auch ein hohes Schüttgewicht aufweisen, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Es sind bereits granulare Wasch- und Reinigungsmittel mit hohen Schüttgewichten und hohen Tensidgehalten bekannt. Lediglich beispielsweise werden an dieser Stelle die europäischen Patentanmeldungen 340 013, 352 892 und 460 925 genannt. Aus der EP 340 013 sind granulare Mittel mit einem Schüttgewicht von wenigstens 650 g/l bekannt, wobei diese Mittel 17 bis 35 Gew.-% anionische und gegebenenfalls nichtionische Tenside sowie 28 bis 45 Gew.-% Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) enthalten und das Verhältnis Zeolith zu Tensid zwischen 0,9:1 und 2,6:1 liegt. Diese Mittel werden durch ein Granulierverfahren erhalten. Die EP 352 892 beschreibt ebenfalls schwere Granulate, welche 30 bis 50 Gew.-% Aniontenside und 40 bis 60 Gew.-% einer anorganischen Buildersubstanz sowie einen optischen Aufheller, mindestens aber 5 bis 25 Gew.-% eines Aniontensids in Form des Kaliumsalzes oder 2 bis 10 Gew.-% Kaliumcarbonat oder Kaliumsulfat sowie geringe Mengen Natriumchlorid und Polyethylenglykol enthalten. Die Mittel werden zunächst sprühgetrocknet und anschließend in einem Hochgeschwindigkeitsmischer granuliert und aufbereitet. Die EP 460 925 beschreibt granulare Waschmittel mit Schüttgewichten von mindestens 650 g/l, welche 17 bis 35 Gew.-% Tenside, davon sind 5 bis 35 Gew.-% Alkylsulfate und/oder Alkylbenzolsulfonate sowie 0 bis 10 Gew.-% nichtionische Tenside, 25 bis 45 Gew.-% Zeolith und 0 bis 20 Gew.-% Natriumcarbonat enthalten.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 sind extrudierte Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht bekannt, die anionische und nichtionische Tenside sowie gegebenenfalls Seife und weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere Buildersubstanzen und sogenannte Cobuilder enthalten können. Ihr Gehalt an anionischen Tensiden bzw. Tensidgemischen beträgt dabei vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%.

- 2 -

Als Aniontenside werden üblicherweise Alkylbenzolsulfonate und Alkylsulfate genannt. Alkylbenzolsulfonate besitzen jedoch den Nachteil, daß sie aus petrochemischen Grundstoffen gewonnen werden. Alkylsulfate, insbesondere die Fettalkylsulfate basieren zwar auf nachwachsenden fettchemischen Grundstoffen, doch ist andererseits bekannt, daß sie in hohen Mengen, d.h. in Mengen von oberhalb 8 Gew.-%, eingesetzt insbesondere bei der herkömmlichen Sprühtechnologie zu granularen Mitteln mit einem für moderne Mittel zu niedrigen Schüttgewicht und mit einem nicht akzeptablen Löseverhalten und insbesondere in Kombination mit Niotensiden zu einem nicht akzeptablen Einspülverhalten führen können.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, granulare Wasch- und Reinigungsmittel mit einem Schüttgewicht von 700 g/l oder darüber zu entwickeln, die einen hohen Tensidgehalt und ein akzeptables Löseverhalten aufweisen und hauptsächlich Aniontenside auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen, insbesondere fettchemischen Rohstoffen, bzw. auf petrochemischer Basis hergestellte Aniontenside enthalten, welche aber ein ähnliches Abbauverhalten zeigen wie die Aniontenside auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein granulares Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht, welches anionische und nichtionische Tenside sowie gegebenenfalls Seife enthält, wobei das Mittel 20 bis 55 Gew.-% an anionischen und nichtionischen Tensiden sowie gegebenenfalls einschließlich Seife enthält und der Gehalt der Mittel an C₈-C₂₂-Alkoholsulfaten, ethoxylierten Alkoholsulfaten, α -Sulfofettsäureester und Mischungen aus diesen oberhalb 8 Gew.-%, das Gewichtsverhältnis dieser anionensidischen Sulfate und/oder Sulfofettsäureester zu Niotensiden 10 : 1 bis 1 : 2,5 beträgt und das Schüttgewicht zwischen 700 und 1200 g/l liegt.

Als Alkoholsulfate werden die Schwefelsäuremonoester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alkoholsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die aber ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die

...

- 3 -

adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C₁₆-C₁₈-Alkoholsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C₁₆-C₁₈-Alkoholsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigen Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschttemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40 °C eine geringere Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkoholsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Fettalkoholsulfaten, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholsulfaten oder C₁₂-C₁₆-Fettalkoholsulfaten mit C₁₆-C₁₈-Fettalkoholsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkoholsulfate, sondern auch ungesättigte Alkoholsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von C₁₆ bis C₂₂ eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C₁₆ bestehenden sulfierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C₁₈ bestehenden sulfierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Oceno1^(R) (Handelsprodukt des Anmelders) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse gesättigter Alkoholsulfate zu ungesättigten Alkoholsulfaten von 10 : 1 bis 1 : 2 und insbesondere von etwa 5 : 1 bis 1 : 1 bevorzugt. Der Gehalt der Mittel an Alkoholsulfaten insgesamt beträgt vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-% und insbesondere 10 bis 25 Gew.-%.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 2 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln für die maschinelle Reinigung aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Bevorzugte Aniontenside sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Ester-sulfonate), die durch α -Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fett-

...

- 4 -

säuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um die α -sulfonierten Ester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, wobei auch Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%, vorhanden sein können. Insbesondere sind α -Sulfofettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Mit besonderem Vorteil werden die Monosalze der Methylester von α -Sulfofettsäuren (MES) eingesetzt. Weitere geeignete Aniontenside sind die durch Esterspaltung der α -Sulfofettsäurealkylester erhältlichen α -Sulfofettsäuren bzw. ihre Di-Salze. Die Monosalze der α -Sulfofettsäurealkylester fallen schon bei ihrer großtechnischen Herstellung als wäßrige Mischung mit begrenzten Mengen an Di-Salzen an. Der Disalz-Gehalt solcher Tenside liegt üblicherweise unter 50 Gew.-% des Aniontensidgemisches, beispielsweise bei bis etwa 30 Gew.-%. Im Rahmen dieser Erfindung werden die bezüglich der α -Sulfofettsäurealkylester angegebenen Mengen immer als Summe der Mengen des α -Sulfofettsäurealkylester-Monosalzes und des entsprechenden α -Sulfofettsäure-Disalzes verstanden. Der Gehalt der Mittel an MES oder an Mischungen aus MES und gesättigten und/oder ungesättigten Fettalkoholsulfaten beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung 10 bis 35 Gew.-% und insbesondere 10 bis 25 Gew.-%, wobei der Gehalt der Mischungen an MES, bezogen auf das Mittel, mindestens 5 Gew.-% beträgt.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C₁₂-C₁₈-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

Als weitere Aniontenside, die in Kombination mit den genannten eingesetzt werden können, sind an erster Stelle die Salze der Alkylsulfobornstein-

...

- 5 -

säure, 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, zu nennen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈- bis C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, 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. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure. Geht man dabei von Fetten und Ölen, also natürlichen Gemischen unterschiedlicher Fettsäureglycerinester aus, so ist es erforderlich, die Einsatzprodukte vor der Sulfierung in an sich bekannter Weise mit Wasserstoff weitgehend abzusättigen, d.h. auf Iodzahlen kleiner 5, vorteilhafterweise kleiner 2 zu härten. Typische Beispiele geeigneter Einsatzstoffe sind Palmöl, Palmkernöl, Palmstearin, Olivenöl, Rüböl, Korianderöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Leinöl, Lardöl oder Schweineschmalz. Aufgrund ihres hohen natürlichen Anteils an gesättigten Fettsäuren hat es sich jedoch als besonders vorteilhaft erwiesen, von Kokosöl, Palmkernöl oder Rindertalg auszugehen. Die Sulfierung der gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen oder der Mischungen aus Fettsäureglycerinestern mit Iodzahlen kleiner 5, die Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen enthalten, erfolgt vorzugsweise durch Umsetzung mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisierung mit wäßrigen Basen, wie sie in der internationalen Patentanmeldung WO 91/9009 angegeben ist. Die Sulfierprodukte stellen ein komplexes Gemisch dar, das Mono-, Di- und Triglyceridsulfonate mit α -ständiger

...

- 6 -

und/oder innenständiger Sulfonsäuregruppierung enthält. Als Nebenprodukte bilden sich sulfonierte Fettsäuresalze, Glyceridsulfate, Glycerinsulfate, Glycerin und Seifen. Geht man bei der Sulfierung von gesättigten Fettsäuren oder gehärteten Fettsäureglycerinestergemischen aus, so kann der Anteil der α -sulfonierten Fettsäure-Disalze je nach Verfahrensführung durchaus bis etwa 60 Gew.-% betragen.

Die Mittel können auch C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, die üblicherweise als Dodecylbenzolsulfonate bezeichnet werden, enthalten, jedoch soll ihr Gehalt im Rahmen der Aufgabenstellung nicht über etwa 3 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 4 Gew.-% hinausgehen. Insbesondere sind solche Mittel zu bevorzugen, die keine Alkylbenzolsulfonate enthalten.

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

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise flüssige ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 9 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 Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alko-

...

- 7 -

holethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

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

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der R^2CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^3 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US 1 985 424, US 2 016 962 und US 2 703 798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO 92/06984 verwiesen. Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von re-

...

- 8 -

duzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

Der Gehalt der Mittel an nichtionischen Tensiden beträgt vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere 2 bis 15 Gew.-%, wobei im letzteren Fall mit besonderem Vorteil nur ethoxylierte Fettalkohole oder Mischungen aus ethoxylierten Fettalkoholen und Alkylglucosiden im Verhältnis 4:1 bis 1:2 eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt an nichtionischen Tensiden von 9 Gew.-% und darüber, beispielsweise auch oberhalb 10 Gew.-%.

Insbesondere ist es von Vorteil, wenn das Gewichtsverhältnis der Aniontenside zu den Niotensiden in den erfindungsgemäßen Mitteln 1:2 bis 6:1, vorzugsweise 1:1,5 bis 3:1 beträgt.

Das Schüttgewicht der erfindungsgemäßen Granulate beträgt vorzugsweise bis 1000 g/l und insbesondere 740 bis 900 g/l. Überraschenderweise zeigen die Granulate trotz des hohen Schüttgewichts ein gutes Löseverhalten und Einspülverhalten, insbesondere wenn sie durch ein Extrusionsverfahren erhalten werden. Das Einspülverhalten der Granulate kann beispielsweise in einer handelsüblichen Waschmaschine, beispielsweise mit einer Zanussein- spülrinne, getestet werden. Dabei erhalten Mittel, von denen sich 100 g in 10 Liter Wasser vollständig auflösen, die Note A. Die Anzahl der benötigten Wassermenge in Liter wird als Ziffer an das A angehängt. Die Noten B und C besagen, daß Rückstände vorhanden sind. Dabei erhalten Rückstände von 1 bis 10 g die Noten B1 bis B10, Rückstandsmengen von 11 g und darüber werden mit C11 etc. bezeichnet und deuten auf ein schlechtes Einspülverhalten hin. Herkömmliche schwere Mittel besitzen meist die Note C.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung zeigen die Granulate ein Einspülverhalten, daß mit einem B-Wert oder sogar mit einem A-Wert bewertet werden kann. Insbesondere liegen die Werte für das Einspülverhalten unterhalb der Note B 8. Besonders überraschend war die Tatsache, daß extrudierte Mittel der angegebenen Zusammensetzung bei synthetischen Geweben ein besseres Reinigungsvermögen aufwiesen als nach einem anderen Verfahren hergestellte Mittel derselben Zusammensetzung.

...

- 9 -

Als weitere Inhaltsstoffe können die Mittel übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, beispielsweise anorganische und organische Buildersubstanzen, Bleichmittel, Schauminhibitoren, Salze von Polycarbonsäuren, Salze von Polyphosphonsäuren, optische Aufheller, Enzyme, Enzymstabilisatoren, geringe Mengen an neutralen Füllsalzen sowie Farb- und Duftstoffe, Trübungsmittel oder Perglanzmittel enthalten.

Als Buildersubstanz kommt vor allem feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith, insbesondere Zeolith NaA in Waschmittelqualität, in Betracht. Geeignet sind jedoch auch Zeolith NaX sowie Mischungen aus NaA und NaX. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. Der Gehalt der Mittel an Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) kann 10 bis 60 Gew.-% betragen. Vorzugsweise beträgt sein Gehalt jedoch 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere 18 bis 45 Gew.-%.

Geeignete Substitute bzw. Teilsubstitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der deutschen Patentanmeldung 39 39 919 beschrieben ist. Die erfindungsgemäßen Mittel können die kristallinen Schichtsilikate als Ersatz für Zeolith in den für Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) oben angegebenen Mengen

...

- 10 -

enthalten. Bevorzugt sind jedoch Mittel, die Zeolith und kristalline Schichtsilikate in einer beliebigen Mischung enthalten, wobei die Summe aus Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) und kristallinen Schichtsilikaten vorzugsweise nicht mehr als 65 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, beträgt.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten 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. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Der Gehalt dieser bevorzugten organischen Gerüstsubstanzen beträgt vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel.

Weitere geeignete organische Verbindungen, die vorzugsweise in Kombination mit Zeolith und/oder kristallinen Schichtsilikaten eingesetzt werden, sind polymere Polycarboxylate, beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden, wobei 20 bis 55 Gew.-%ige wäßrige Lösungen bevorzugt sind. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Mittel jedoch frei von (co-)polymeren Polycarboxylaten.

...

- 11 -

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung 280 223 beschrieben erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Dipiperazylsäure oder Dipiperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat eingesetzt wird. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Mittel jedoch frei von Peroxy-Bleichmitteln. Dies ist insbesondere für Mittel bevorzugt, die als Waschmittel für farbige Textilien eingesetzt werden.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $Na_2O : SiO_2$ von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 5 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%.

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_{18} - C_{24} -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren

...

- 12 -

Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwaxse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Mit Vorteil werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granuläre, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Ihr Anteil kann etwa 0,2 bis etwa 2 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) in Betracht.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen 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, 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.

...

- 13 -

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.

Einheitlich weiße Granulate können erhalten werden, wenn die Mittel außer den üblichen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise 10^{-6} bis 10^{-3} Gew.-%, vorzugsweise um 10^{-5} Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthalten. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux^(R) (Handelsprodukt der Ciba-Geigy).

Die erfindungsgemäßen Mittel können nach jedem der bekannten Verfahren hergestellt werden, die es erlauben, nicht-klebende, tensidreiche Granulate mit einem Schüttgewicht zwischen 700 und 1200 g/l bereitzustellen. Insbesondere ist jedoch ein Verfahren bevorzugt, bei dem die Mittel nach einem Extrusionsverfahren gemäß der Lehre der internationalen Patentanmeldung W091/02047 erhalten werden. Dabei wird ein homogenes und rieselfähiges Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels bei hohen Drucken von mindestens 25 bar strangförmig verpreßt und direkt nach dem Austritt aus der Lochform auf die vorherbestimmte Granulatdimension geschnitten. Es ist möglich, die Aniontenside entweder als wäßrige Paste oder als Feststoff oder teils als wäßrige Paste und teils als Feststoff in das Verfahren einzubringen. Die Aniontenside in fester Form können dabei als feinteilige Pulver, vorzugsweise jedoch in Form eines granularen Compounds, das durch traditionelle Sprühtrocknung oder Granulierung oder insbesondere durch eine Wirbelschichtgranulierung, beispielsweise gemäß der älteren deutschen Patentanmeldung P 41 27 323.0, erhalten wurde, eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird dabei

...

- 14 -

nach der Lehre der älteren deutschen Patentanmeldung P 41 24 701.9 vorgegangen, wobei zur Verbesserung des Auflösungsverhaltens der Extrudate die flüssigen Niotenside in inniger Vermischung mit einem Strukturbrecher eingesetzt werden. Als Strukturbrecher sind dabei insbesondere ethoxylierte C₈-C₁₈-Fettalkohole mit 20 bis 45 EO wie Talgalkohole mit 30 und 40 EO sowie Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2000 bevorzugt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird nach der Lehre der älteren deutschen Patentanmeldung P 42 03 031.5 vorgegangen, wobei zur Verbesserung des Auflösungsverhaltens ein Zusatzstoff aus der Gruppe der Alkylsulfate, Olefinsulfonate, kurzkettigen nicht-aniontensidischen alkylaromatischen Sulfonate und Mischungen aus diesen nach dem Vermischen der festen Bestandteile in das Verfahren eingebracht wird. Dabei ist der Zusatz von niedrigen Fettalkylsulfaten wie C₁₂-Alkylsulfat und Mischungen aus C₁₂-C₁₆-Alkylsulfat an dieser Stelle des Verfahrens insbesondere bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können einheitlich aus einem Granulat, vorzugsweise aus einem Extrudat, bestehen, welche die obengenannten Inhaltsstoffe aufweisen. Die erfindungsgemäßen Granulate und insbesondere die Extrudate können jedoch auch nur eine Komponente eines Wasch- und Reinigungsmittels darstellen, die mit weiteren Bestandteilen zu dem Wasch- und Reinigungsmittel aufbereitet werden. So können beispielsweise die Enzyme sowie Farb- und Duftstoffe, aber auch Bleichaktivatoren nachträglich zu den Granulaten und Extrudaten zugemischt werden. Dabei ist es bevorzugt, die Enzyme und den Bleichaktivator jeweils in kompakterer granularer Form, beispielsweise als jeweils separat hergestellte Extrudate, die mittels eines Extruders oder über eine Pellet-Pressen erhalten wurden, einzusetzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel 22 bis 25 Gew.-% Gesamttensid einschließlich Seife, davon etwa 12 bis 14 Gew.-% gesättigte Fettalkoholsulfate oder Mischungen aus gesättigten und ungesättigten Fettalkoholsulfaten und 10 bis 12 Gew.-% ethoxylierte Niotenside, Zeolith und/oder kristalline Schichtsilikate in Mengen oberhalb 35 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb 40 Gew.-%, jedoch keine Bleichmittel.

...

- 15 -

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel 22 bis 25 Gew.-% Gesamttensid einschließlich Seife, davon ca. 12 bis 14 Gew.-% gesättigte Fettalkoholsulfate oder Mischungen aus gesättigten und ungesättigten Fettalkoholsulfaten und 9 bis 12 Gew.-% ethoxylierte Niotenside, Zeolith und/oder kristalline Schichtsilikate in Mengen von etwa 30 bis 45 Gew.-%, sowie Peroxy-Bleichmittel in Mengen von 10 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 15 bis 20 Gew.-%, und Bleichaktivator, der vorzugsweise nachträglich zugesetzt wurde, in Mengen von 3 bis 8 Gew.-%.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel 20 bis 30 Gew.-% Gesamttensid einschließlich gegebenenfalls vorhandener Seife, davon 10 bis 15 Gew.-% gesättigte C₁₂-C₁₈-Fettalkoholsulfate, vorzugsweise C₁₆-C₁₈-Fettalkoholsulfate, und 1,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% ungesättigte Fettalkoholsulfate, insbesondere Oleylsulfat, sowie 2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 13 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% ethoxylierte C₁₂-C₁₈-Fettalkohole.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel der oben angegebenen Zusammensetzung Polycarboxylate, vorzugsweise Salze der Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, von Zuckersäuren oder Mischungen aus diesen, vorzugsweise in Mengen von 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel als Aniontenside α -Sulfofettsäuremethylester oder Mischungen aus α -Sulfofettsäuremethylestern und gesättigten und/oder ungesättigten Fettalkoholsulfaten, sowie Niotenside, Buildersubstanzen einschließlich der Polycarboxylate wie oben angegeben. Die Mittel können je nach ihrer Anwendung Bleichmittel enthalten oder frei von Bleichmitteln sein.

...

- 16 -
Beispiele

Es wurden Mittel der unten angegebenen Zusammensetzungen gemäß der Lehre der internationalen Patentanmeldung W091/02047 und bei den Mitteln, die einen Strukturbrecher enthalten, gemäß der Lehre der älteren deutschen Patentanmeldung P 41 24 701.9 extrudiert. Dabei wurden das Enzym und gegebenenfalls der Bleichaktivator in granularer Form nachträglich zum Extrudat hinzugegeben. Die Mittel wiesen ein Schüttgewicht zwischen 745 g/l und 850 g/l auf. Das Einspülverhalten der Mittel wurde stichprobenmäßig geprüft. Mittel 1 besaß die Note A4, Mittel 3 die Note B4 und Mittel 4 die Note B4,5.

Zusammensetzung in Gew.-%	Mittel				
	1	2	3	4	5
C ₁₆ -C ₁₈ -Fettalkoholsulfat	19,5	18,0	10,0	11,0	---
α-Sulfo-C ₁₂ -C ₁₈ -Fettsäure- methylester					18,0
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol mit 5EO	2,0	9,0	3,0	10,0	3,0
C ₁₂ -C ₁₄ -Fettalkohol mit 3EO	---	---	3,0	---	3,0
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol mit 7EO	---	---	3,0	---	3,0
Talgalkohol mit 5EO	0,5	0,5	0,9	1,3	0,6
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettsäureseife, Natriumsalz	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Talgalkohol mit 40EO	2,0	2,0	---	---	---
Polyethylenglykol (relative Molekülmasse 400)	---	---	---	---	2,0
Zeolith (berechnet als was- serfreie Aktiv- substanz)	20,0	20,0	36,0	45,0	23,0
Sokalan (R)CP5*	5,0	3,0	2,0	---	---
HEDP**	0,3	---	0,3	---	---
Natriumcarbonat	11,0	1,4	2,5	5,5	2,0
amorphes Natriumsilikat (Na ₂ O:SiO ₂ 1:3,0)	2,0	2,0	2,0	3,0	2,0
Natriumcitrat	---	10,0	---	1,5	11,0
Perboratmonohydrat	16,0	16,0	16,0	---	16,0
TAED***	6,0	6,0	6,0	---	6,0
Polyvinylpyrrolidon	---	---	---	3,0	---
Protease	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Silikonöl	1,5	1,3	0,8	0,8	0,6
Natriumsulfat	4,0	2,5	2,4	4,5	---
Wasser und Salze aus Rohstoffen	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest

* Acrylsäure-Maleinsäure-Polymeres (Handelsprodukt der BASF)

** 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat-Natriumsalz

*** Tetraacetylenhendiämin

- 17 -

Mittel, welche statt des gesättigten C₁₆-C₁₈-Fettalkoholsulfats eine Mischung aus gesättigtem C₁₆-C₁₈-Fettalkoholsulfat und ungesättigtem sulfatiertem C₁₈-Fettalkohol enthielten, zeigten jeweils gegenüber den Mitteln 1 bis 4 weitere verbesserte Werte bezüglich des Löseverhaltens. Insbesondere zeigten die Mittel 6 bis 8 mit den unten angegebenen Tensidzusammensetzungen, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, hervorragende waschaktive Eigenschaften gegenüber Kragenanschmutzungen, Lippenstift und Make up auf Baumwolle, Wolle und synthetischen Geweben sowie Mischgeweben.

Tensidzusammensetzung in Gew.-%	Mittel		
	6	7	8
Sulfopon ^(R) T55	8,3	10,0	13,3
HD-Ocenol ^(R) 50/55-sulfat	4,5	5,0	7,0
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol mit 5 EO	12,5	10,0	5,0

Sulfopon^(R)T55 (C₁₆-C₁₈-Fettalkoholpaste) und HD-Ocenol^(R) 50/55 (Mischung aus gesättigtem C₁₆-Fettalkohol und ungesättigtem C₁₈-Fettalkohol) sind Handelsprodukte des Anmelders.

Weitere sehr gute Waschleistungen wurden mit Cellulase, Lipase oder Amylase anstelle der Protease bzw. mit Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease, Amylase und/oder Cellulase oder Lipase, Cellulase und/oder Amylase, erzielt.

...

Patentansprüche

1. Granulares Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht, enthaltend anionische und nichtionische Tenside sowie gegebenenfalls Seife, dadurch gekennzeichnet, daß es 20 bis 55 Gew.-% an anionischen und nichtionischen Tensiden sowie gegebenenfalls einschließlich Seife enthält, wobei der Gehalt der Mittel an C₈-C₂₂-Alkoholsulfaten, ethoxylierten Alkoholsulfaten, α -Sulfofettsäureestern und Mischungen aus diesen oberhalb 8 Gew.-%, das Gewichtsverhältnis dieser anionischen Sulfate und/oder Sulfofettsäureester zu Nichtensiden 10 : 1 bis 1 : 2,5 beträgt und das Schüttgewicht zwischen 700 und 1200 g/l liegt.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als anionische Tenside 10 bis 35 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Alkoholsulfate, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% C₁₆-C₁₈-Fettalkoholsulfate, und/oder α -Sulfofettsäureester in den angegebenen Mengen und 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% insbesondere 9 Gew.-% und darüber nichtionische Tenside enthält, wobei das Gewichtsverhältnis Anionensid zu Nichtensid 1:2 bis 6:1, vorzugsweise 1:1,5 bis 3:1 beträgt.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als anionische Tenside C₁₆-C₁₈-Alkoholsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Anionensiden und insbesondere mit solchen Anionensiden, die einen niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und die bei Waschetemperaturen von Raumtemperatur bis 40 °C eine geringere Kristallisationsneigung zeigen, enthält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als anionische Tenside Mischungen aus C₁₂-, C₁₄-Fettalkoholsulfaten, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholsulfaten oder C₁₂-C₁₆-Fettalkoholsulfaten und C₁₆-C₁₈-Fettalkoholsulfaten enthält.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als anionische Tenside Mischungen aus gesättigten und ungesättigten Alkoholsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus gesättigten C₁₆-Fettalko-

- 19 -

holsulfaten und ungesättigten C₁₆-C₂₂-Fettalkoholsulfaten, insbesondere ungesättigtem C₁₈-Fettalkoholsulfat, vorteilhafterweise in einem Gewichtsverhältnis gesättigte Alkoholsulfate zu ungesättigten Alkoholsulfaten von 10 : 1 bis 1 : 2 enthält.

6. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als anionische Tenside 10 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% α -Sulfofettsäuremethylester oder Mischungen aus α -Sulfofettsäuremethylester und gesättigten C₈-C₂₂- und/oder ungesättigten C₁₆-C₂₂-Fettalkoholsulfaten enthält, wobei der Gehalt der Mischungen an α -Sulfofettsäuremethylester, bezogen auf das Mittel, mindestens 5 Gew.-% beträgt.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es Seife in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-% enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es Buildersubstanzen wie Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) und/oder kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 18 bis 45 Gew.-% enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es Peroxy-Bleichmittel in Mengen von 10 bis 25 Gew.-% enthält.
10. Verfahren zur Herstellung eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein homogenes und rieselfähiges Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels bei hohen Drucken von mindestens 25 bar strangförmig verpreßt und direkt nach dem Austritt aus der Lochform auf die vorherbestimmte Granulatdimension geschnitten wird.

...

- 20 -

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Anionenseide zumindest teilweise in Form eines granularen Compounds, das durch traditionelle Sprühtrocknung oder Granulierung oder insbesondere durch eine Wirbelschichtgranulierung erhalten wurde, eingesetzt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verbesserung des Auflösungsverhaltens der Extrudate die flüssigen Nio- tenside in inniger Vermischung mit einem Strukturbrecher eingesetzt werden, wobei als Strukturbrecher insbesondere ethoxylierte C₈-C₁₈- Fettalkohole mit 20 bis 45 EO wie Talgalkohole mit 30 und 40 EO sowie Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2000 bevorzugt sind.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verbesserung des Auflösungsverhaltens ein Zusatzstoff aus der Gruppe der Fettalkylsulfate, Olefinsulfonate, alkyларomatischen Sul- fonate und Mischungen aus diesen nach dem Vermischen der festen Be- standteile in das Verfahren eingebracht wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die so erhaltenen Extrudate mit weiteren Bestandteilen von Wasch- und Reinigungsmitteln in kompaktierter granularer Form aufbereitet werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 93/03428

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C 11 D 1/83, C 11 D 10/04, C 11 D 11/00, C 11 D 1/14, C 11 D 1/28</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</p> <p>C 11 D</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>EP, A2, 0 200 953 (HENKEL) 17 December 1986 (17.12.86), claims 1,4,6,7; column 2, lines 23-24; column 4, lines 11-29; column 7, lines 27-37; column 8, lines 33-34</td> <td>1-6,8,9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>DE, A1, 4 007 601 (HENKEL) 12 September 1991 (12.09.91) abstract</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>DE, A1, 3 926 253 (HENKEL) 14 February 1991 (14.02.91) claims</td> <td>10</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	EP, A2, 0 200 953 (HENKEL) 17 December 1986 (17.12.86), claims 1,4,6,7; column 2, lines 23-24; column 4, lines 11-29; column 7, lines 27-37; column 8, lines 33-34	1-6,8,9	A	DE, A1, 4 007 601 (HENKEL) 12 September 1991 (12.09.91) abstract	10	A	DE, A1, 3 926 253 (HENKEL) 14 February 1991 (14.02.91) claims	10
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	EP, A2, 0 200 953 (HENKEL) 17 December 1986 (17.12.86), claims 1,4,6,7; column 2, lines 23-24; column 4, lines 11-29; column 7, lines 27-37; column 8, lines 33-34	1-6,8,9												
A	DE, A1, 4 007 601 (HENKEL) 12 September 1991 (12.09.91) abstract	10												
A	DE, A1, 3 926 253 (HENKEL) 14 February 1991 (14.02.91) claims	10												
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>										
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>													
<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p>18 February 1994 (18.02.94)</p>		<p>Date of mailing of the international search report</p> <p>6 April 1994 (06.04.94)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office Facsimile No.</p>		<p>Authorized officer Telephone No:</p>												

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 93/03428

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
C 11 D 1/83, C 11 D 10/04, C 11 D 11/00, C 11 D 1/14, C 11 D 1/28		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C 11 D		
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)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP, A2, 0 200 953 (HENKEL) 17 Dezember 1986 (17.12.86), Ansprüche 1,4,6,7; Spalte 2, Zeilen 23-24; Spalte 4, Zeilen 11-29; Spalte 7, Zeilen 27-37; Spalte 8, Zeilen 33-34.	1-6,8, 9
A	DE, A1, 4 007 601 (HENKEL) 12 September 1991 (12.09.91), Zusammenfassung.	10
A	DE, A1, 3 926 253 (HENKEL) 14 Februar 1991 (14.02.91), Ansprüche.	10
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input type="checkbox"/> 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 nahelegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
18 Februar 1994		- 6. 04. 94
Name und Postanschrift der Internationale 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 SEIRAFI e.h.

ANHANG

zum internationalen Recherchenbericht über die internationale Patentanmeldung Nr.

ANNEX

to the International Search Report to the International Patent Application No.

ANNEXE

au rapport de recherche international relatif à la demande de brevet international n°

PCT/EP 93/03428 SAE 83219

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Office is in no way liable for these particulars which are given merely for the purpose of information.

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents de brevets cités dans le rapport de recherche international visée ci-dessus. Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office.

In Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
EP A2 200953	17-12-86	DE A1 3514364 EP A3 200953 JP A2 61247798 US A 4675124	23-10-86 31-05-89 05-11-86 23-06-87
DE A1 4007601	12-09-91	EP A1 518888 JP T2 5505411 WO A1 9113678	23-12-92 12-08-93 19-09-91
DE A1 3926253	14-02-91	EP A1 486592 JP T2 5500076 WO A1 9102047 DE A1 4010533 EP A1 523099 WO A2 9115567 WO A3 9115567	27-05-92 14-01-93 21-02-91 10-10-91 20-01-93 17-10-91 14-11-91