



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 26 387 T2 2006.06.01

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 124 929 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 26 387.5

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/26137

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 958 788.4

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 00/27968

(86) PCT-Anmeldetag: 05.11.1999

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: 18.05.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 22.08.2001

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 27.07.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 01.06.2006

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C11D 3/39 (2006.01)  
C11D 17/06 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

9824358 07.11.1998 GB

(73) Patentinhaber:

The Procter & Gamble Company, Cincinnati, Ohio,  
US

(74) Vertreter:

TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR  
Patentanwälte, 81679 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(72) Erfinder:

WELCH, Robert Gary, Jesmond, Newcastle Upon  
Tyne NE2 1ER, GB; MAIN, Lesley, Alison, Whitley  
Bay, Tyne & Wear NE25 8RG, GB; HARTSHORN,  
Richard Timothy, Wylam, Northumberland NE41  
8EY, GB; HENSMAN, Tiffany Alice, Jesmond,  
Newcastle upon Tyne NE2 1JW, GB

(54) Bezeichnung: BLEICHMITTEL ENTHALTENDE REINIGUNGSZUSAMMENSETZUNG

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

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung****Gebiet der Erfindung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft Reinigungsmittelzusammensetzungen, die bleichmittelempfindliche Bestandteile und eine Wasserstoffperoxidquelle einer bestimmten Teilchengröße umfassen.

**Hintergrund der Erfindung**

**[0002]** Bleichmittelhaltige Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten generell ein sauerstoffbasiertes Bleichmittel, in der Regel ein Perborat- oder Percarbonatsalz, das Wasserstoffperoxid in der Waschflotte freisetzt, und oft einen Bleichaktivator oder Vorläufer. In festen Reinigungsmittelzusammensetzungen werden diese Verbindungen der Grundzusammensetzung in der Regel als separate Granulien beigemischt.

**[0003]** Reinigungsmittel enthalten auch bestimmte Bestandteile, die bleichmittelempfindlich sind und die während der Herstellung oder Lagerung oder bei der Verwendung mit dem Bleichmittel reagieren können. So können diese bleichmittelempfindlichen Bestandteile etwas von ihrer Leistung verlieren, wenn sie in bleichmittelhaltigen Zusammensetzungen vorhanden sind. Zum Beispiel können Duftstoffe, Enzyme, Farbstoffe und Aufheller mit Bleichmittel reagieren, insbesondere mit Percarbonat- und Perboratbleichmittel und besonders, wenn sie als Aufsprüh-Bestandteil oder als beigemischter Bestandteil vorliegen. Verschiedene Techniken sind dafür bekannt, dass sie die bleichmittelempfindlichen Bestandteile schützen, zum Beispiel Beschichten dieser Bestandteile. Es ist jedoch immer noch erforderlich, die Stabilität von bleichmittelempfindlichen Bestandteilen zu verbessern.

**[0004]** Die internationale Patentanmeldung WO-A-95/16019 offenbart eine granulöse Reinigungsmittelzusammensetzung, die Percarbonatteilchen und ein Teilchen eines oxidationsempfindlichen Bestandteils umfasst. Die Percarbonatteilchen haben eine durchschnittliche Teilchengröße im Bereich von 500 bis 1000 µm, und 80% haben eine Größe zwischen 200 und 1250 µm. Der bleichmittelempfindliche Bestandteil ist z. B. ein Aufheller, der auf die Teilchen aufgesprüht werden kann. Als weiterer Bestandteil werden Bleichaktivatoren, wie TAED und NOBS, erwähnt.

**[0005]** Die europäische Patentanmeldung EP-A-0 657 528 betrifft eine granulöse Reinigungsmittelzusammensetzung, die Percarbonatbleichmittelteilchen mit einer durchschnittlichen Größe von 500 bis 1000 µm (80% der Teilchen sind zwischen 200 und 1250) und weitere Bestandteile, wie Schmutzabweisemittel, Dispergiermittel, Aufheller, Farbstoffe, umfasst.

**[0006]** Eine Reinigungsmittelzusammensetzung, die Percarbonatbleichmittelteilchen einer durchschnittlichen Teilchengröße zwischen 500 bis 1000 µm, und worin 80% der Teilchen größer als 350 µm sind bzw. zwischen 250 und 1250 sind, umfasst, ist in WO-A-97/35951 beschrieben. Die weiteren Bestandteile sind Bleichaktivatoren (wie TAED, NNOBS), Aufheller, Duftstoffe, Farbstoffe, die auf die Teilchen aufgesprüht werden können.

**[0007]** WO-A-90/14412 offenbart eine granulöse Reinigungsmittelzusammensetzung, die Natriumperborat-Bleichmittelteilchen einer durchschnittlichen Teilchengröße von 200 bis 1200 µm umfasst. Weitere Bestandteile sind Avivagmittel, Aufheller, Duftstoffe, die auf die Teilchen aufgesprüht und von diesen absorbiert werden.

**[0008]** Die Stabilität bleichmittelempfindlicher Bestandteile kann verbessert werden, wenn teilchenförmige Wasserstoffperoxidquellen einer bestimmten, größeren Teilchengröße und mit einer engeren Teilchengrößenverteilung in die festen Reinigungsmittelzusammensetzungen eingearbeitet werden. Es wird angenommen, dass dies auf die Tatsache zurückzuführen ist, dass die Wasserstoffperoxidquellen mit größerer Teilchengröße eine kleinere Oberfläche pro Gewichtseinheit und somit pro wirksamem Sauerstoff oder verfügbarem Sauerstoff aufweisen. Es gibt somit in der Zusammensetzung eine kleinere Gesamtoberfläche pro Menge an wirksamem Sauerstoffbleichmittel, die mit den bleichmittelempfindlichen Bestandteilen in Berührung kommen kann. Es gibt somit eine verringerte Möglichkeit, dass die bleichmittelempfindlichen Bestandteile und das Percarbonat oder Perborat in Berührung sind und miteinander reagieren.

**[0009]** Insbesondere in Zusammensetzungen, in denen bleichmittelempfindliche Bestandteile als beigemischte Granulien vorhanden sind, oder noch mehr in Zusammensetzungen, in denen die bleichmittelempfindlichen Bestandteile auf die Reinigungsmittelteilchen aufgesprüht werden, einschließlich des Percarbonats, wurde es für die Stabilität der bleichmittelempfindlichen Bestandteile vorteilhaft gefunden, dass die Wasser-

stoffperoxidquelle die größere Teilchengröße der Erfindung aufweist.

**[0010]** Es ist bekannt, dass sich ein Teilchen im Allgemeinen umso langsamer in Wasser auflöst, je größer die Teilchengröße des Teilchens ist. So wäre auch zu erwarten, dass sich teilchenförmige Wasserstoffperoxidquellen langsamer in Wasser auflösen. Die Erfinder haben jedoch überraschend herausgefunden, dass die Wasserstoffperoxidquellen mit der größeren Teilchengröße der Erfindung, insbesondere Percarbonatsalze, eine Wasserlöslichkeit aufweisen, die mit der Wasserlöslichkeit kleinerer Quellen, wie zum Beispiel Percarbonatsalzen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von ungefähr 600 oder sogar 500 Mikrometer, vergleichbar ist.

**[0011]** Die Erfinder haben herausgefunden, dass die Bleichleistung von Reinigungsmittelzusammensetzungen, die eine Wasserstoffperoxidquelle und einen Bleichaktivator enthalten, nach Lagerung nicht immer zufrieden stellend ist, sogar wenn das Bleichmittel stabil ist. Sie haben auch herausgefunden, dass die Bleichleistung von einer Produktcharge zur anderen verschieden sein kann.

**[0012]** Sie haben nun herausgefunden, dass dies auf die Aussonderung des Wasserstoffperoxidquellenbestandteils, besonders in dem granulösen Produkt, während der Herstellung oder Lagerung zurückzuführen sein kann, was zu einer ungleichmäßigen Verteilung des Wasserstoffperoxidquellenbestandteils und/oder Bleichaktivatorbestandteils führt.

**[0013]** Die Erfinder haben nun gefunden, dass es vorteilhaft sein kann, dass der Bleichaktivatorbestandteil, oder ein Teil davon, auch eine große durchschnittliche Teilchengröße, vorzugsweise ähnlich der Teilchengröße des Wasserstoffperoxidquellenbestandteils, aufweisen kann, um die Aussonderung dieser Bestandteile in dem Produkt zu verringern. Vorzugsweise haben die Grundgranalien der Zusammensetzung ebenfalls eine durchschnittliche Teilchengröße ähnlich der Teilchengröße des Wasserstoffperoxidquellenbestandteils und vorzugsweise des Bleichaktivatorbestandteils.

#### Zusammenfassung der Erfindung

**[0014]** Die Erfindung stellt eine feste Zusammensetzung bereit, die einen bleichmittelempfindlichen Bestandteil und eine Wasserstoffperoxidquelle und einen oder mehrere Bleichaktivatoren umfasst, worin die Wasserstoffperoxidquelle in einem teilchenförmigen Bestandteil mit einer massegemittelten Teilchengröße von 700 Mikrometer bis 1100 Mikrometer, vorzugsweise von 700 Mikrometer bis 1000 Mikrometer vorhanden ist, wobei mindestens 80 Gew.-% des teilchenförmigen Bestandteils, der die Wasserstoffperoxidquelle umfasst, eine Teilchengröße von 60% bis 140% der durchschnittlichen Teilchengröße aufweisen und worin mindestens einer der Bleichaktivatoren in einem teilchenförmigen Bestandteil, der eine massegemittelte Teilchengröße von 600 Mikrometer bis 1400 Mikrometer, vorzugsweise von 700 Mikrometer bis 1100 Mikrometer aufweist, vorhanden ist.

#### Ausführliche Beschreibung der Erfindung

##### Wasserstoffperoxidquelle.

**[0015]** Die Wasserstoffperoxidquelle hierin ist in einem teilchenförmigen Bestandteil der Zusammensetzung vorhanden, wobei sie vorzugsweise den anderen Reinigungsmittelbestandteilen beigemischt wird, vorzugsweise in Form eines separaten granulösen Bestandteils der Zusammensetzung. Der teilchenförmige Bestandteil, der die Wasserstoffperoxidquelle enthält, hat vorzugsweise eine durchschnittliche Teilchengröße von 700 Mikrometer bis 1000 Mikrometer, mehr bevorzugt von 750 oder sogar 800 Mikrometer bis 950 Mikrometer oder sogar von 820 bis 920 Mikrometer.

**[0016]** Hierbei haben mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-% oder sogar mindestens 95 Gew.-% oder sogar im Wesentlichen 100 Gew.-% des teilchenförmigen Bestandteils, der die Wasserstoffperoxidquelle umfasst, eine Teilchengröße, die 60% bis 140% der massegemittelten Teilchengröße ist, vorzugsweise zwischen 70% und 130% der massegemittelten Teilchengröße oder noch mehr bevorzugt von 80% bis 120% der massegemittelten Teilchengröße.

**[0017]** Es kann bevorzugt sein, dass mindestens 70% oder sogar mindestens 80% und mehr bevorzugt mindestens 90% oder sogar mindestens 95% des Bestandteils, der die Wasserstoffperoxidquelle umfasst, eine Teilchengröße von 600 oder sogar 710 Mikrometer bis ungefähr 1180 Mikrometer, vorzugsweise von 710 Mikrometer bis 1000 Mikrometer aufweist.

**[0018]** Hierbei kann es bevorzugt sein, dass weniger als 10 Gew.-% oder sogar weniger als 6 Gew.-% oder sogar weniger als 4 Gew.-% eine Teilchengröße von weniger als 425 Mikrometer oder sogar 600 Mikrometer aufweisen. Hierbei kann es auch bevorzugt sein, dass weniger als 10 Gew.-% oder sogar weniger als 6 Gew.-% oder sogar weniger als 4 Gew.-% eine Teilchengröße von mehr als 1400 Mikrometer oder sogar 1180 Mikrometer aufweisen.

**[0019]** Vorzugsweise ist die Gewichtsverteilung der Teilchengrößen des Bestandteils, der die Wasserstoffperoxidquelle umfasst, sehr eng um ein Mittel oder einen Durchschnitt oder Median verteilt.

**[0020]** Es kann zum Beispiel bevorzugt sein, dass die massegemittelte Teilchengröße 800 Mikrometer ist, wobei 5 Gew.-% oder weniger eine Teilchengröße von weniger als 600 Mikrometer aufweisen und weniger als 2 Gew.-% eine Teilchengröße von mehr als 1180 Mikrometer aufweisen. Es kann ebenfalls bevorzugt sein, dass die massegemittelte Teilchengröße 800 Mikrometer ist, wobei 3 Gew.-% oder weniger eine Teilchengröße von weniger als 425 Mikrometer aufweisen und weniger als 5 Gew.-% eine Teilchengröße von mehr als 1400 Mikrometer aufweisen.

**[0021]** Die durchschnittliche Teilchengröße ist bei Verwendung hierin eine massegemittelte Teilchengröße, die durch Analysieren der Teilchengröße einer Probe des Produkts über einen herkömmlichen, in der Technik bekannten Weg erhalten wird, zum Beispiel durch Sieben des Materials durch eine Reihe von Sieben mit gegebenen Maschengrößen und Messen der Gewichtsfraktionen des Materials, die auf dem Sieb verbleiben und/oder durch das Sieb gelangen. Kleinste und größte Teilchengrößen sind auch durch Sieben des Materials mit Sieben einer gegebenen Maschengröße, über in der Technik bekannte Wege, messbar.

**[0022]** Bevorzugte Wasserstoffperoxidquellen sind Perhydratbleichmittel, wie Metallperoxymonopersulfat, mehr bevorzugt Metallperborate und am meisten bevorzugt Metallpercarbonate, besonders die Kalium- oder mehr bevorzugt die Natriumsalze davon.

**[0023]** Insbesondere die Percarbonatsalze, die hierin verwendet werden, können beschichtet werden. Geeignete Beschichtungsmittel sind in der Technik bekannt, zum Beispiel hydrophobierende Mittel wie Wachs, anorganische Salze, wie Magnesiumsalze, Sulfatsalze und Carbonatsalze, und Silicate oder Mischungen davon.

**[0024]** Es kann bevorzugt sein, dass die Wasserstoffperoxidquelle, und vorzugsweise der Bestandteil, der sie enthält, eine solche Löslichkeit in Wasser von 10°C aufweist, dass 75% des theoretisch maximal verfügbaren Sauerstoffs (AvO) des Bestandteils in weniger als 10 Minuten, vorzugsweise weniger als 8 Minuten oder sogar weniger als 6 Minuten übermittelt werden können. Hierbei kann bevorzugt sein, dass mindestens 50% des theoretisch maximal verfügbaren Sauerstoffs in weniger als 5 Minuten, vorzugsweise in weniger als 4 Minuten übermittelt werden können.

**[0025]** Die Löslichkeit kann gemessen werden durch: Zugeben von 5,0 g der Wasserstoff peroxidquelle oder des Bestandteils, der sie umfasst, in einen Kunststoffbecher eines Tergotometer ERWEKA, Modell DT6R, der 1 l entionisiertes Wasser von 10°C mit 50 ml Essigsäure enthält, Mischen der Wasser-Wasserstoffperoxidquelle-Mischung mit Rührschaufeln mit einer Geschwindigkeit von 16 rad/s (150 U/min), Entnehmen von Proben von 15 ml zu den erforderlichen Zeiten und Messen des verfügbaren Sauerstoffs in der Probe durch Titration, zum Beispiel mit Thiosulfat 0,1 N mit einem automatischen Mettler DL 25-Titriergerät.

#### Bleichmittelempfindliche Bestandteile

**[0026]** Wenn sie hierin verwendet werden, können die bleichmittelempfindlichen Bestandteile jegliche in der Technik bekannten Bestandteile sein, die in Reinigungsmittelzusammensetzungen eingefügt werden können und während der Herstellung der Zusammensetzung, der Lagerung oder des Gebrauchs während des Wasch- oder Reinigungsvorgangs mit der Zusammensetzung mit der Wasserstoffperoxidquelle oder dem Wasserstoffperoxid reagieren können.

**[0027]** Für den Zweck der Erfindung können die bleichmittelempfindlichen Bestandteile oder ein Teil davon besonders in der Form eines Aufsprüh-Bestandteils, der auf die Granalien der festen Reinigungsmittelzusammensetzung der Erfindung aufgesprührt wird, vorhanden sein. Die bleichmittelempfindlichen Bestandteile oder ein Teil davon können jedoch auch in anderen Formen, zum Beispiel als beigemischte Granalien, vorliegen, oder der bleichmittelempfindliche Bestandteil oder ein Teil davon kann in der Grundgranalie enthalten sein.

**[0028]** Bevorzugte bleichmittelempfindliche Bestandteile hierin umfassen Duftstoffe, Aufheller, Farb-

stoffe, Photobleichmittel, Dispergiermittel, Schmutzabweisemittel, insbesondere jegliche der Bestandteile, die eine funktionelle Gruppe, die oxidiert werden kann, umfassen, zum Beispiel eine Alkenylgruppe, eine Aldehydgruppe oder Amingruppe. Geeignete bleichmittelempfindliche Bestandteile zum Gebrauch in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind nachstehend beschrieben.

#### Die Reinigungsmittelzusammensetzung

**[0029]** Die Reinigungsmittelzusammensetzungen der Erfindung sind vorzugsweise feste Wäschewasch-, Geschirrspül- oder Hartoberflächenreinigungszusammensetzungen, am meisten bevorzugt Wäschewasch- oder Geschirrspülzusammensetzungen. Die Zusammensetzungen sind vorzugsweise in der Form von Granalien, obwohl hierin auch Tabletten, Stückformen und Flocken, vorzugsweise aus teilchenförmigen Bestandteilen hergestellt, vorgesehen sind.

**[0030]** Die Zusammensetzung umfasst vorzugsweise Granalien, wovon mindestens 60 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 80 Gew.-% eine durchschnittliche Teilchengröße, nach Gewicht, von 600 Mikrometer bis 1400 Mikrometer, vorzugsweise von 700 Mikrometer bis 1100 Mikrometer oder sogar 750 bis 1000 Mikrometer aufweisen. Es kann bevorzugt sein, dass die Zusammensetzungen weniger als 20 Gew.-% oder sogar weniger als 10 Gew.-% oder sogar weniger als 5 Gew.-% teilchenförmige Bestandteile einer Teilchengröße von weniger als 300 Mikrometer oder sogar weniger als 425 Mikrometer oder sogar weniger als 600 Mikrometer umfassen; es kann ebenfalls bevorzugt sein, dass die Zusammensetzung weniger als 20 Gew.-% oder sogar weniger als 10 Gew.-% oder sogar weniger als 5 Gew.-% der Zusammensetzung teilchenförmige Bestandteile einer Teilchengröße von mehr als 1700 Mikrometer oder sogar mehr als 1400 Mikrometer oder sogar mehr als 1180 Mikrometer umfasst.

**[0031]** Die Zusammensetzung kann durch jedes in der Technik bekannte Verfahren hergestellt werden, einschließlich durch Agglomeration und/oder Sprühtrocknung, wobei bestimmte Bestandteile wie hierin beschrieben beigemischt oder aufgesprüht werden können. Es kann bevorzugt sein, dass die Zusammensetzung durch Mischen aller oder eines Teils der Granalien hergestellt wird, einschließlich derer, die durch Agglomeration oder Sprühtrocknung hergestellt werden, und nachfolgendes Hinzufügen eines Bindemittels und Mischen oder Agglomerieren der Granalien und des Bindemittels hergestellt werden kann, um die, vorzugsweise agglomerierten, Reinigungsmittelgranalien zu bilden. Diese können die erforderliche Teilchengröße aufweisen, oder sie können gesiebt werden, um Teilchen der erforderlichen Größe zu erhalten. Hierbei kann es bevorzugt sein, dass der zugemischte wasserstoffperoxidquellenhaltige Bestandteil nicht zusammen mit den anderen Granalien und dem Bindemittel agglomeriert gemischt wird.

**[0032]** Die Zusammensetzungen sind vorzugsweise feste Reinigungsmittel, die vorzugsweise eine Dichte von mindestens 350 g/l, mehr bevorzugt mindestens 500 g/l oder sogar mindestens 580 g/l aufweisen.

**[0033]** Die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung können auch zusätzliche Reinigungsmittelbestandteile enthalten. Die genaue Art dieser zusätzlichen Bestandteile und der Grad ihres Einschlusses hängen von der physikalischen Form der Zusammensetzung oder des Bestandteils und der genauen Art des Waschvorgangs, für den sie verwendet werden sollen, ab.

**[0034]** In einer Ausführungsform der Erfindung kann es bevorzugt sein, dass die Reinigungsmittelzusammensetzung hierin ein oder mehrere anionische Tenside und einen Alumosilicatbuilder umfasst, wobei es bevorzugt ist, dass nur geringe Mengen des Alumosilicatbuilders und des anionischen Tensids in einer innigen Mischung sind, d. h. weniger als 50% oder sogar weniger als 30% der Gesamtmenge anionischen Tensids und weniger als 50% oder sogar weniger als 30% der Gesamtmenge an Alumosilicat; es kann sogar bevorzugt sein, dass im Wesentlichen kein anionisches Tensid und kein Alumosilicatbuilder in einer innigen Mischung sind. Somit kann es bevorzugt sein, dass die Zusammensetzung mindestens zwei separate Teilchen umfasst, die entweder anionisches Tensid oder Alumosilicat umfassen. 'Innige Mischung' bedeutet zum Zweck der Erfindung, dass zwei oder mehr Inhaltsstoffe des Bestandteils im Wesentlichen homogen in dem Bestandteil oder Teilchen verteilt sind. Es wurde nämlich gefunden, dass die Löslichkeit und/oder Abgabe der Zusammensetzung dadurch verbessert werden.

**[0035]** In einer anderen Ausführungsform der Erfindung, kann es bevorzugt sein, dass die Zusammensetzung nur niedrige Konzentrationen Alumosilicatbuilder umfasst, zum Beispiel weniger als 10 Gew.-% oder sogar weniger als 5 Gew.-% der Zusammensetzung, wobei es bevorzugt ist, dass die Zusammensetzung stark lösliche Builder, zum Beispiel Natriumcitrat oder Zitronensäure, Carbonat und/oder kristallines Schichtsilicat umfasst.

**[0036]** Es kann auch bevorzugt sein, dass die Zusammensetzung als Buildersystem oder als Teil des Buildersystems ein Agglomerat, das von 0,5 Gew.-% bis 80 Gew.-% ein kristallines Schichtsilicat, vorzugsweise, NaSKS-6, und von 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% ein Tensid, vorzugsweise ein anionisches Tensid umfasst, wobei es bevorzugt sein kann, dass weniger als 10 Gew.-% des Agglomerats freie Feuchtigkeit, mehr bevorzugt 30 Gew.-% bis 60 Gew.-% ein kristallines Schichtsilicat und 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% ein anionisches Tensid umfasst.

#### Sprudelbestandteil

**[0037]** Es kann stark bevorzugt sein, dass die Reinigungsmittelzusammensetzung einen Sprudelbestandteil umfasst, der vorzugsweise eine Säurequelle und eine Alkaliquelle umfasst, die in der Lage sind, miteinander zu reagieren, um bei Kontakt mit Wasser ein Gas, insbesondere ein Kohlendioxidgas, zu bilden, das durch Reaktion einer organischen Carbonsäure und einer Carbonatquelle gebildet wird. Zum Zweck der Erfindung können die Inhaltsstoffe des Sprudelbestandteils in einer innigen Mischung miteinander vorliegen, vorzugsweise in der Form einer Granalie, oder sie können in separaten Teilchen vorliegen.

**[0038]** Es kann bevorzugt sein, dass der Sprudelbestandteil ein teilchenförmiger Bestandteil ist, der eine durchschnittliche Teilchengröße, nach Gewicht, von 700 Mikrometer bis 1400 Mikrometer, vorzugsweise von 750 Mikrometer bis 1100 Mikrometer aufweist und der vorzugsweise eine Säurequelle und eine Alkaliquelle umfasst.

**[0039]** Es kann bevorzugt sein, dass der Sprudelbestandteil im Wesentlichen frei von Wasser ist, vorzugsweise so, dass kein Wasser innig mit dem Sprudelbestandteil oder einem Teil davon vermischt ist oder kein Wasser außer der Feuchtigkeit der Ausgangsmaterialien selbst vorhanden ist. In der Regel ist die Konzentration von Wasser, das in inniger Mischung mit dem Sprudelbestandteil ist, unter 5 Gew.-% der gesamten Granalie, vorzugsweise unter 3 Gew.-% und mehr bevorzugt unter 1,5 Gew.-%, vorzugsweise durch Trockenpulververdichtung oder Druckagglomeration erhältlich.

**[0040]** Diese bevorzugten trockenen sprudelnden Teilchen führen zu einer sehr schnellen Kohlendioxidproduktion und deshalb zu beschleunigter Dispergierbarkeit und Auflösungsgeschwindigkeit der granulösen Zusammensetzung. Die granulösen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung, wie hierin beschrieben, die die trockenen sprudelnden Granalien umfassen, ermöglichen Abgabe und Auflösung der granulösen Zusammensetzungen in Wasser in einem kürzeren Zeitraum und bei einer niedrigeren Gesamtkonzentration von sprudelnden Teilchen/Materialien und ermöglichen eine schnellere und effektivere Übertragung der Reinigungsmittelbestandteile in die Wäsche.

**[0041]** Hierin zu verwendende geeignete Säuren schließen feste organische, mineralische oder anorganische Säuren, Salze oder Derivate davon oder eine Mischung davon ein. Es kann bevorzugt sein, dass die Säuren Ein-, Zwei- oder Dreiprotonendonatoren sind. Solche Säuren umfassen Mono- oder Polycarbonsäuren, vorzugsweise Zitronensäure, Adipinsäure, Glutarsäure, 3-Chetoglutarsäure, Citramalsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure. Solche Säuren werden vorzugsweise in ihren Säureformen verwendet, und es kann bevorzugt sein, dass ihre wasserfreien Formen verwendet werden, oder Mischungen davon. Derivate schließen auch Ester der Säuren ein.

**[0042]** Der Sprudelbestandteil oder die Quelle umfassen vorzugsweise eine Carbonatquelle, einschließlich Carbonat-, Bicarbonat- und Percarbonatsalzen, insbesondere Bicarbonat und/oder Carbonat. Geeignete Carbonate zum diesbezüglichen Gebrauch umfassen Carbonat und Hydrogencarbonat von Kalium, Lithium, Natrium und dergleichen, unter denen Natrium- und Kaliumcarbonat bevorzugt sind. Geeignete Bicarbonate zum diesbezüglichen Gebrauch umfassen alle Alkalimetallsalze von Bicarbonat, wie Lithium, Natrium, Kalium usw., unter denen Natrium- und Kaliumbicarbonat bevorzugt werden. Bicarbonat kann gegenüber Carbonat bevorzugt sein, da es gewichtseffektiver ist, d. h. bei gleichem Gewicht ist Bicarbonat ein größeres  $\text{CO}_2$ -„Reservoir“ als Carbonat. Jedoch kann die Wahl von Carbonat oder Bicarbonat oder Mischungen davon in den trockenen sprudelnden Granalien von dem pH abhängig sein, der in dem wässrigen Medium, in dem die trockenen sprudelnden Granalien gelöst werden, gewünscht ist. Wenn zum Beispiel ein relativ hoher pH in dem wässrigen Medium erwünscht ist (z. B. über pH 9,5), kann es bevorzugt sein, Carbonat allein zu verwenden oder eine Kombination von Carbonat und Bicarbonat zu verwenden, in der die Carbonatkonzentration höher als die Bicarbonatkonzentration ist, in der Regel in einem Gewichtsverhältnis von Carbonat zu Bicarbonat von 0,1 bis 10, mehr bevorzugt von 1 bis 5 und am meisten bevorzugt von 1 bis 2.

**[0043]** Solch eine Sprudelgranalie kann auch ein Bindemittel, einschließlich Tenside, wie anionische und

nichtionische Tenside, umfassen.

**[0044]** Der Sprudelbestandteil ist vorzugsweise in einer Konzentration von 0,5 Gew.-% bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 2 Gew.-% bis 50 Gew.-%, mehr bevorzugt von 5 Gew.-% bis 45 Gew.-% in der erfindungsge-mäßen Zusammensetzung vorhanden und vorzugsweise so, dass der Säurebestandteil in einer Konzentration von 0,3 Gew.-% bis 40 Gew.-%, mehr bevorzugt von 1,0 Gew.-% bis 35 Gew.-%, oder sogar 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% oder sogar bis 15 Gew.-% der Zusammensetzung vorliegt.

#### Bleichaktivator

**[0045]** Die Zusammensetzung umfasst einen Bleichaktivator, der vorzugsweise einen organischen Peroxy-säure-Bleichmittelvorläufer umfasst. Es kann bevorzugt sein, dass die Zusammensetzung wenigstens zwei Peroxsäure-Bleichmittelvorläufer umfasst, vorzugsweise wenigstens einen hydrophoben Peroxsäure-Bleichmittelvorläufer und wenigstens einen hydrophilen Peroxsäure-Bleichmittelvorläufer, wie hierin definiert. Die Herstellung der organischen Peroxsäure erfolgt dann durch eine In-situ-Reaktion des Vorläufers mit einer Wasserstoffperoxidquelle.

**[0046]** Der Bleichaktivator kann als Alternative oder zusätzlich ein vorgeformtes Peroxsäurebleichmittel um-fassen.

**[0047]** Der Bleichaktivator ist in einem teilchenförmigen Bestandteil in den Zusammensetzungen hierin ent-halten. Er liegt als ein separates, zugemischtes Teilchen vor. Als Alternative kann der Bleichaktivator oder ein Teil davon im Reinigungsmittelgrundteilchen vorhanden sein.

**[0048]** Mindestens einer der Bleichaktivatoren, vorzugsweise ein Peroxsäure-Bleichmittelvorläufer, ist in ei-nem teilchenförmigen Bestandteil mit einer durchschnittlichen Teilchengröße, nach Gewicht, von 600 Mikrome-ter bis 1400 Mikrometer, vorzugsweise von 700 Mikrometer bis 1100 Mikrometer vorhanden. Vorzugsweise ist der gesamte Aktivator in einem oder mehreren teilchenförmigen Bestandteilen mit der angegebenen masse-gemittelten Teilchengröße vorhanden.

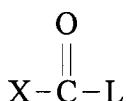
**[0049]** Hierbei haben mindestens 80%, vorzugsweise mindestens 90% oder sogar mindestens 95% oder so-gar im Wesentlichen 100% des Bestandteils oder der Bestandteile, die den Bleichaktivator umfassen, eine Teil-chengröße von 600 Mikrometer bis 1400 Mikrometer, vorzugsweise von 700 Mikrometer bis 1100 Mikrometer.

**[0050]** Der hydrophobe Peroxsäure-Bleichmittelvorläufer umfasst vorzugsweise eine Verbindung mit einer Oxybenzolsulfonatgruppe, vorzugsweise NOBS, DOBS, LOBS und/oder NACA-OBS, wie hierin beschrieben.

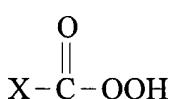
**[0051]** Der hydrophile Peroxsäure-Bleichmittelvorläufer umfasst vorzugsweise TAED, wie hierin beschrie-ben.

#### Peroxsäure-Bleichmittelvorläufer

**[0052]** Peroxsäure-Bleichmittelvorläufer sind Verbindungen, die mit Wasserstoffperoxid in einer Perhydroly-sereaktion reagieren, um eine Peroxsäure hervorzubringen. Peroxsäure-Bleichmittelvorläufer können im All-gemeinen dargestellt werden als



worin L eine Abgangsgruppe ist und X im Wesentlichen jede Funktionalität ist, so dass die durch Perhydrolyse hergestellte Peroxsäure folgende Struktur besitzt:



**[0053]** Für den Zweck der Erfindung produzieren hydrophobe Peroxsäure-Bleichmittelvorläufer eine Peroxsäure der vorstehenden Formel, worin X eine Gruppe ist, die mindestens 6 Kohlenstoffatome umfasst, und ein hydrophiler Peroxsäure-Bleichmittelvorläufer produziert ein Peroxsäurebleichmittel der vorstehenden Formel, worin X eine Gruppe ist, die 1 bis 5 Kohlenstoffatome umfasst.

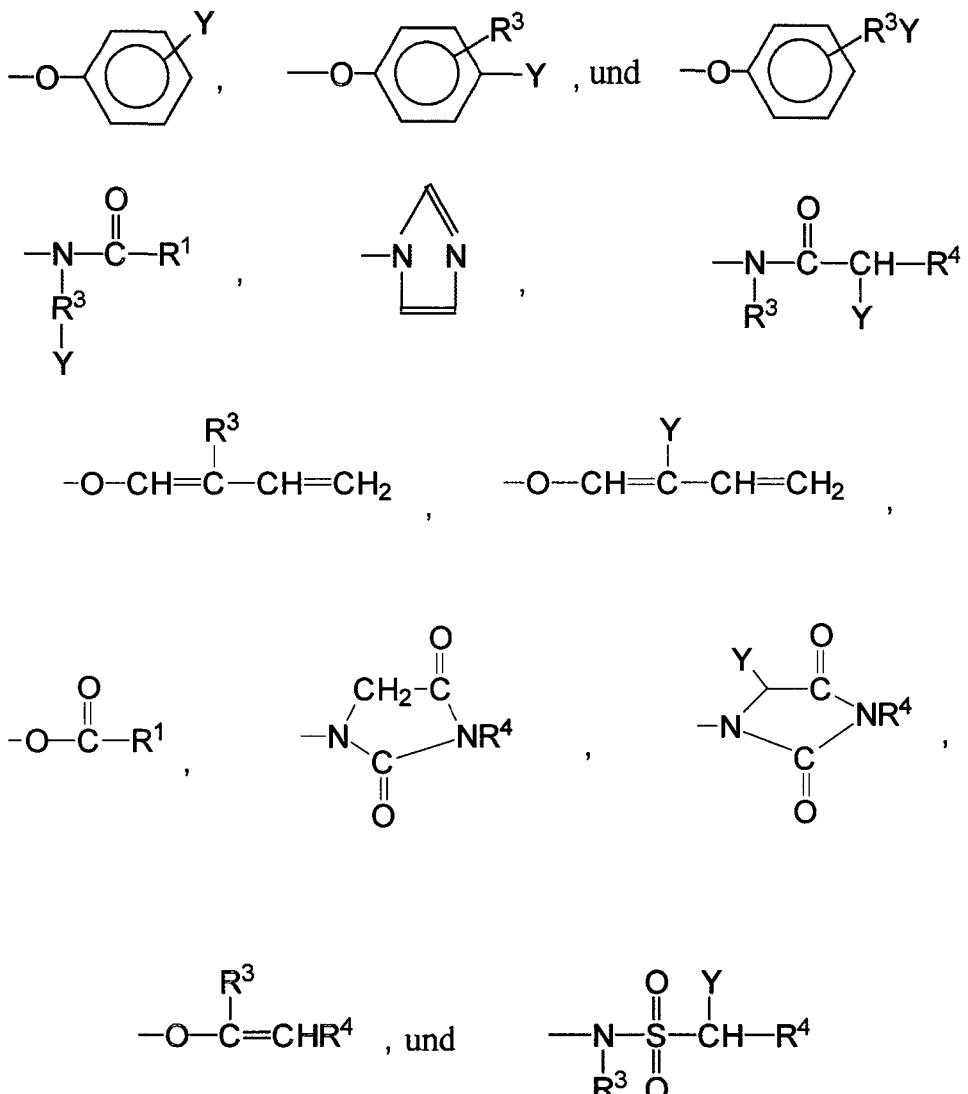
**[0054]** Peroxsäure-Bleichmittelvorläuferverbindungen sind vorzugsweise in einer Konzentration von 0,5 bis 20 Gew.-%, mehr bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-%, am meisten bevorzugt von 1,5 bis 10 Gew.-% der Reinigungsmittelzusammensetzungen vorhanden. Das Verhältnis von hydrophilen zu hydrophoben Bleichmittelvorläufern, wenn vorhanden, ist vorzugsweise von 10:1 bis 1:10, mehr bevorzugt von 5:1 bis 1:5 oder sogar von 3:1 bis 1:3.

**[0055]** Geeignete Peroxsäure-Bleichmittelvorläuferverbindungen enthalten typischerweise eine oder mehrere N- oder O-Acylgruppen, deren Vorläufer aus sehr vielen Klassen ausgewählt sein können. Geeignete Klassen umfassen Anhydride, Ester, Imide, Lactame und acyierte Derivate von Imidazolen und Oximen. Beispiele geeigneter Materialien in diesen Klassen sind in GB-A-1586789 offenbart. Geeignete Ester sind in GB-A-836988, 864798, 1147871, 2143231 und EP-A-0170386 offenbart.

#### Abgangsgruppen

**[0056]** Die Abgangsgruppe, hiernach L-Gruppe genannt, muss ausreichend reaktiv sein, damit die Perhydrolysereaktion innerhalb des optimalen Zeitraums ablaufen kann (z. B. innerhalb eines Waschzyklus). Ist L allerdings zu reaktiv, ist dieser Aktivator für eine Verwendung in einer Bleichmittelzusammensetzung schwer zu stabilisieren.

**[0057]** Bevorzugte L-Gruppen sind ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus:



und Mischungen davon ausgewählt ist, wobei R<sup>1</sup> eine Alkyl-, Aryl-, oder Alkarylgruppe ist, die 1 bis 14 Kohlenstoffatome enthält, R<sup>3</sup> ist eine Alkylkette, die 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthält, R<sup>4</sup> ist H oder R<sup>3</sup>, und Y ist H oder eine lösungsvermittelnde Gruppe. Jedes R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> kann durch im Wesentlichen jede funktionelle Gruppe substituiert werden, einschließlich beispielsweise durch Alkyl-, Hydroxy-, Alkoxy-, Halogen-, Amin-, Nitrosyl-, Amid- und Ammonium- oder Alkylammoniumgruppen.

**[0058]** Die bevorzugten lösungsvermittelnden Gruppen sind  $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ ,  $-\text{CO}_2^-\text{M}^+$ ,  $-\text{SO}_4^-\text{M}^+$ ,  $-\text{N}^+(\text{R}^3)_4\text{X}^-$  und  $\text{O} < \text{N}(\text{R}^3)_3$  und am meisten bevorzugt  $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$  und  $-\text{CO}_2^-\text{M}^+$ , wobei  $\text{R}^3$  eine Alkylkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist,  $\text{M}$  ein Kation ist, das dem Bleichmittelaktivator Löslichkeit vermittelt und  $\text{X}$  ein Anion ist, das dem Bleichmittelaktivator Löslichkeit vermittelt. Vorzugsweise ist  $\text{M}$  ein Alkalimetall-, Ammonium oder substituiertes Ammoniumkation, wobei Natrium und Kalium am meisten bevorzugt sind, und  $\text{X}$  ein Halogenid-, Hydroxid-, Methylsulfat- oder ein Acetatanion ist.

#### Alkylpercarbonsäure-Bleichmittelvorläufer

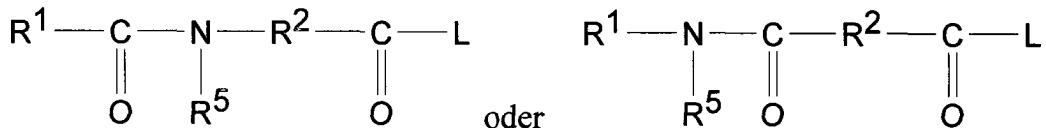
**[0059]** Alkylpercarbonsäure-Bleichmittelvorläufer liefern bei Perhydrolyse Percarbonsäuren. Bevorzugte Vorläufer dieses Typs liefern bei Perhydrolyse Peressigsäure.

**[0060]** Bevorzugte Alkylpercarbonsäure-Vorläuferverbindungen des Imidtyps umfassen die N,N,N',N'-tetraacetylierten Alkyldiamine, wobei die Alkylengruppe 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthält, insbesondere solche Verbindungen, in denen die Alkylengruppe 1, 2 und 6 Kohlenstoffatome enthält. Tetraacetylethylendiamin (TAED) ist besonders bevorzugt als hydrophiler Peroxsäure-Bleichmittelvorläufer.

**[0061]** Andere bevorzugte Alkylpercarbonsäure-Vorläufer umfassen Natrium-3,5,5-Trimethyl-hexanoyloxybenzolsulfonat (Iso-NOBS), Natriumnonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS), Natriumacetoxymethylsulfonat (ABS) und Pentaacetylglucose.

#### Amidsubstituierte Alkylperoxysäurevorläufer

**[0062]** Amidsubstituierte Alkylperoxysäure-Vorläuferverbindungen sind hierin geeignet, einschließlich solcher mit den folgenden allgemeinen Formeln:



worin  $\text{R}^1$  eine Aryl- oder Alkarylgruppe mit ungefähr 1 bis ungefähr 14 Kohlenstoffatomen ist,  $\text{R}^2$  eine Alkylen-, Arylen- und Alkarylengruppe mit etwa 1 bis 14 Kohlenstoffatomen ist,  $\text{R}^5$  H oder eine Alkyl-, Aryl- oder Alkarylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist und  $\text{L}$  im Wesentlichen jede beliebige Abgangsgruppe sein kann.  $\text{R}^1$  enthält vorzugsweise ungefähr 6 bis 12 Kohlenstoffatome.  $\text{R}^2$  enthält vorzugsweise ungefähr 4 bis 8 Kohlenstoffatome.  $\text{R}^1$  kann ein geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, substituiertes Aryl oder Alkylaryl mit Verzweigungen, Substitutionen oder beidem sein und kann synthetischer Herkunft oder natürlicher Herkunft sein, einschließlich beispielsweise Talgfett. Analoge Strukturvariationen sind für  $\text{R}^2$  zulässig.  $\text{R}^2$  kann Alkyl, Aryl umfassen, worin das  $\text{R}^2$  auch Halogen, Stickstoff, Schwefel und andere typische Substitutionsgruppen oder organische Verbindungen enthalten kann.  $\text{R}^5$  ist vorzugsweise H oder Methyl.  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^5$  sollten nicht mehr als insgesamt 18 Kohlenstoffatome enthalten. Amidsubstituierte Bleichaktivatorverbindungen dieser Art sind in EP-A-0170386 beschrieben. Es kann bevorzugt sein, dass  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^5$  zusammen mit dem Stickstoff- und Kohlenstoffatom eine Ringstruktur bilden.

**[0063]** Bevorzugte Beispiel für Bleichmittelvorläufer dieser Art umfassen amidsubstituierte Peroxsäure-Vorläuferverbindungen, die aus (6-Octanamidocaproyl)oxybenzolsulfonat, (6-Decanamidocaproyl)oxybenzolsulfonat, und dem stark bevorzugten (6-Nonanamidocaproyl)oxybenzolsulfonat und Mischungen davon, wie in EP-A-0170386 beschrieben, ausgewählt sind.

#### Perbenzoësäurevorläufer

**[0064]** Perbenzoësäure-Vorläuferverbindungen liefern bei einer Perhydrolyse Perbenzoësäure. Geeignete O-acylierte Perbenzoësäure-Vorläuferverbindungen umfassen die substituierten und unsubstituierten Benzoyloxybenzolsulfonate und die Benzoylationsprodukte von Sorbit, Glucose und allen Sacchariden mit Benzoylationsmitteln, und diejenigen des Imidtyps, einschließlich N-Benzoylsuccinimid, Tetrabenzoylethylendiamin und die N-benzoylsubstituierten Harnstoffe. Geeignete imidazolartige Perbenzoësäurevorläufer umfassen N-Benzoylimidazol und N-Benzoylbenzimidazol. Andere geeignete N-acylgruppenhaltige Perbenzoësäurevorläufer umfassen N-Benzoylpyrrolidon, Dibenzoyltaurin und Benzoylpyroglutaminsäure.

## Kationische Peroxysäurevorläufer

**[0065]** Kationische Peroxysäure-Vorläuferverbindungen ergeben bei Perhydrolyse kationische Peroxysäuren.

**[0066]** Typischerweise werden kationische Peroxysäure-Vorläufer gebildet, indem der Peroxysäureteil einer geeigneten Peroxysäure-Vorläuferverbindung durch eine positiv geladene funktionelle Gruppe, wie eine Ammonium- oder Alkylammoniumgruppe, vorzugsweise eine Ethyl- oder Methylammoniumgruppe, substituiert wird. Kationische Peroxysäurevorläufer sind in den festen Reinigungsmittelzusammensetzungen in der Regel als ein Salz mit einem geeigneten Anion, wie einem Halogenidion, vorhanden.

**[0067]** Die so kationisch substituierte Peroxysäure-Vorläuferverbindung kann eine Vorläuferverbindung aus Perbenzoësäure oder einem substituierten Derivat davon sein, wie hierin vorstehend beschrieben. Alternativ kann die Peroxysäure-Vorläuferverbindung eine Vorläuferverbindung aus Alkylpercarbonsäure oder ein amidsubstituierter Alkylperoxysäurevorläufer, wie nachfolgend beschrieben, sein.

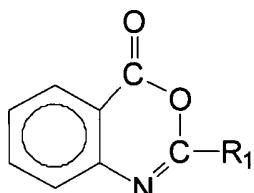
**[0068]** Kationische Peroxysäurevorläufer sind in US-Patenten Nr. 4,904,406; 4,751,015; 4,988,451; 4,397,757; 5,269,962; 5,127,852; 5,093,022; 5,106,528; UK 1,382,594; EP 475,512, 458,396 und 284,292; und in JP 87-318,332 beschrieben.

**[0069]** Beispiele bevorzugter kationischer Peroxysäurevorläufer sind in der UK-Patentanmeldung Nr. 9407944.9 und US-Patentanmeldungen Nr. 08/298903, 08/298650, 08/298904 und 08/298906 beschrieben.

**[0070]** Geeignete kationische Peroxysäurevorläufer umfassen jedes ammonium- oder alkylammoniumsubstituierte Alkyl- oder Benzyloxybenzolsulfonat, N-acylierte Caprolactame und Monobenzoyltetraacetylglucosabenzoylperoxide. Bevorzugte kationische Peroxysäurevorläufer der Klasse der N-acylierten Caprolactame umfassen die Trialkylammoniummethylenebenzoylcaprolactame und die Trialkylammoniummethylenealkylcaprolactame:

## Organische Benzoxazin-Peroxysäure-Vorläufer

**[0071]** Ebenso geeignet sind Vorläuferverbindungen des Benzoxazintyps, wie beispielsweise in EP-A-332,294 und EP-A-482,807 offenbart, insbesondere solche mit der Formel:

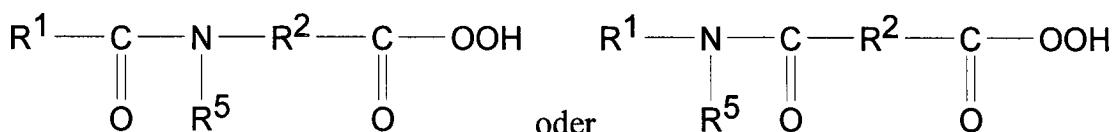


worin R<sub>1</sub> H, Alkyl, Alkaryl, Aryl oder Arylalkyl ist.

## Vorgeformte organische Peroxysäure

**[0072]** Die Reinigungsmittelzusammensetzung kann zusätzlich oder alternativ zu einer organischen Peroxysäure-Bleichmittelvorläuferverbindung eine vorgeformte organische Peroxysäure enthalten, typischerweise in einer Konzentration von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, mehr bevorzugt von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% der Zusammensetzung.

**[0073]** Eine bevorzugte Klasse von organischen Peroxysäureverbindungen sind die amidsubstituierten Verbindungen der folgenden allgemeinen Formeln:



worin R<sup>1</sup> eine Alkyl-, Aryl- oder Alkarylgruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen ist, R<sup>2</sup> eine Alkylen-, Arylen- oder eine Alkarylengruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen ist, R<sup>5</sup> H oder eine Alkyl-, Aryl- oder Alkarylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist. Amidsubstituierte organische Peroxysäureverbindungen dieses Typs sind in

EP-A-0170386 beschrieben.

**[0074]** Andere organische Peroxsäuren umfassen Diacyl- und Tetraacylperoxide, vor allem Diperoxydodecandisäure, Diperoxytetradecandisäure und Diperoxyhexadecandisäure. Ebenfalls hierin geeignet sind Mono- und Diperazelainsäure, Mono- und Diperbrassylsäure und N-Phthaloylaminoperoxicapronsäure.

#### Farbstoff

**[0075]** Bevorzugte Bestandteile der Zusammensetzungen der Erfindung sind Farbstoffe und gefärbte Teilchen oder Körnchen, die bleichmittelempfindlich sind. Der hierin verwendete Farbstoff kann ein Farbstoffmaterial oder eine wässrige oder nichtwässrige Lösung eines Farbstoffmaterials sein. Es kann bevorzugt sein, dass der Farbstoff eine wässrige Lösung ist, die ein Farbstoffmaterial in einer beliebigen Konzentration umfasst, um geeignetes Färben der Reinigungsmittelteilchen oder -körnchen zu erreichen, vorzugsweise so, dass Konzentrationen der Farbstofflösung bis zu 2 Gew.-% des gefärbten Teilchens erlangt werden, oder mehr bevorzugt bis zu 0,5 Gew.-%, wie vorstehend beschrieben. Der Farbstoff kann auch mit einem nichtwässrigen Trägerstoff, wie nichtwässrigen flüssigen Materialien, einschließlich nichtionischen Tensiden, gemischt werden.

**[0076]** Wahlweise umfasst der Farbstoff auch andere Bestandteile, wie organische Bindemittelmaterialien, die auch eine nichtwässrige Flüssigkeit sein können.

**[0077]** Das Farbstoffmaterial kann jedes geeignete Farbstoffmaterial sein. Spezielle Beispiele geeigneter Farbstoffmaterialien umfassen E104 – Lebensmittelgelb 13 (Chinolingelb), E110 – Lebensmittelgelb 3 (Sonnenuntergangsgelb FCF), E131 – Lebensmittelblau 5 (Patentblau V), Ultramarinblau (Handelsname), E133 – Lebensmittelblau 2 (Brillantblau FCF), E140 – Naturgrün 3 (Chlorophyll und Chlorophylline), E141 und Pigmentgrün 7 (chloriertes Cu-Phthalocyanin). Bevorzugte Farbstoffmaterialien können Monastral Blue BV-Paste (Handelsname) und/oder Pigmasol Green (Handelsname).

**[0078]** Die gefärbten Reinigungsmittelteilchen umfassen solches vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% oder mehr bevorzugt bis zu 2 Gew.-% oder sogar bis zu 1 Gew.-% des gefärbten Teilchens.

#### Duftstoffe

**[0079]** Ein anderer bevorzugter Bestandteil der Zusammensetzungen der Erfindung ist ein Duftstoff oder eine Duftstoffzusammensetzung. Jede Duftstoffzusammensetzung kann hierin verwendet werden. Die Duftstoffe können auch verkapselt sein.

**[0080]** Bevorzugte Duftstoffe enthalten mindestens einen Bestandteil mit einem niedermolekularen flüchtigen Bestandteil, z. B. mit einem Molekulargewicht von 150 bis 450 oder vorzugsweise 350.

**[0081]** Vorzugsweise umfasst der Duftstoffbestandteil eine sauerstoffhaltige funktionelle Gruppe. Bevorzugte funktionelle Gruppen sind funktionelle Aldehyd-, Keton-, Alkohol- oder Ethergruppen oder Mischungen davon.

**[0082]** Geeignete aliphatische Ketone sind z. B.:

- 2,7,8,-Trimethyl-1-acetylcyclododeca-2,5,7-trien
- 7-Acetyl-1,1,6,7-tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydronaphthalen
- Isolongifolanon
- gamma-Iron
- alpha-Vetivon

**[0083]** Geeignete aromatische Ketone sind z. B.:

- 4-(p-Hydroxyphenyl)-butan-2-on
- 1,1,2,4,4,7-hexamethyl-6-acetyl-tetralin
- Benzophenon
- Methylnaphthylketon

**[0084]** Geeignete aliphatische Aldehyde sind z. B.:

- 2-Methylundecanal
- Undecanal
- 4(4'-Methyl-4'-hydroxypentyl)-cyclohex-3-en-carbaldehyd

- 7-(Formyl-5-isopropyl-2-methyl-bicyclo[2.2.2]oct-2-en
- 4-(Tricyclo[5.2.1.0{2,6}]decyliden-8)-butanal
- 4-(4'-Methylpent-3-enyl)-cyclohex-3-en-carbaldehyd

**[0085]** Geeignete aromatische Aldehyde sind z. B.:

- alpha-Hexylzimtaldehyd
- Anisaldehyd
- Heliotropin
- 2-Phenylpropanal
- Dihydrozimtaldehyd
- 3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropanal

**[0086]** Geeignete Kondensationsprodukte von Aldehyden und Aminen sind z. B.

- Methyl-N-(2,4-dimethyl-3-cyclohexenyl)methylidenanthranilat
- Methyl-N-(3,7-dimethyl-7-hydroxyoctyliden)anthranilat
- Methyl-N-(4-(4'-methyl-4'-hydroxypentyl)cyclohex-3-enyl)methylidenanthranilat

**[0087]** Geeignete macrocyclische Lactonmoschusverbindungen sind z. B.:

- Ethylendodecanoat
- 11-Oxahexadecanolid
- Cyclopentadecanolid

**[0088]** Bevorzugte Duftstoffe können modifizierte stärkeverkapselte hochschlagfeste („HIA“) Parfümölteilen sein. Bevorzugte hochschlagfeste Parfümöle umfassen

4-(2,2,6-Trimethylcyclohex-1-enyl)-2-en-4-on  
 2,4-Decadiensäureethylester (E,Z)-  
 6-(und 8)-Isopropylchinolin  
 Acetaldehydphenylethylpropylacetate  
 Essigsäure(2-methylbutoxy)-2-propenylester  
 Essigsäure(3-methylbutoxy)-2-propenylester  
 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal  
 Glycolsäure-2-pentyloxy-allylester  
 Hexansäure-2-propenylester  
 1-Octen-3-ol  
 trans-Anethol  
 Isobutyl(z)-2-methyl-2-butenoat  
 Anisaldehydediethylacetal  
 Benzolpropanal, 4-(1,1-Dimethylethyl)-  
 2,6-Nonadien-1-ol  
 3-Methyl-5-propyl-cyclohexen-1-on  
 Butansäure-2-methyl-3-hexenylester, (Z)-  
 Acetaldehyd, [(3,7-Dimethyl-6-octenyl)oxy]-  
 Lauronitril  
 2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-carbaldehyd  
 2-Buten-1-on, 1-(2,6,6-Trimethyl-1,3-cyclohexadien-1-yl)-  
 2-Buten-1-on, 1-(2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-, (E)-  
 gamma-Decalacton  
 trans-4-Decenal  
 Decanal  
 2-Pentylcyclopentanon  
 1-(2,6,6-Trimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-2-Buten-1-on)  
 2,6-Dimethylheptan-2-ol  
 Benzol, 1,1'-Oxybis-  
 4-Penten-1-on, 1-(5,5-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-  
 Butansäure-2-methylethylester  
 Ethylanthranilat  
 2-Oxabicyclo[2.2.2]octan, 1,3,3-Trimethyl-  
 Eugenol  
 3-(3-Isopropylphenyl)butanal  
 Methyl-2-octynoat

4-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl-3-buten-2-on

Pyrazin, 2-Methoxy-3-(2-methylpropyl)-

Chinolin, 6-sekundär buty

Isoeugenol

2H-Pyran-2-on, Tetrahydro-6-(3-pentenyl)-

cis-3-Hexenylmethylcarbonat

Linalool

1,6,10-Dodecatrien, 7,11-Dimethyl-3-methylen-, (E)-

2,6-Dimethyl-5-heptenal

4,7 Methanoindan-1-carboxaldehyd, Hexahydro-

2-Methylundecanal

Methyl-2-nonynonat

1,1-Dimethoxy-2,2,5-trimethyl-4-hexen

Benzoesäure, 2-Hydroxy-, Methylester

4-Penten-1-on, 1-(5,5-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-

2H-Pyran, 3,6-Dihydro-4 methyl-2-(2-methyl-1-propenyl)-

2,6-Octadiennitril, 3,7-Dimethyl-, (Z)-

2,6-Nonadienal

6-Nonenal, (Z)-

Nonanal

Octanal

2-Nonennitril

Essigsäure-4-methylphenylester

gamma-Undecalacton

2-Norpinen-2-propionaldehyd 6,6-dimethyl

4-Nonanolid

9-Decen-1-ol

2H-Pyran, Tetrahydro-4-methyl-2-(2-methyl-1-propenyl)-

5-Methyl-3-heptanonoim

Octanal, 3,7-Dimethyl-

4-Methyl-3-decen-5-ol

10-Undecen-1-al

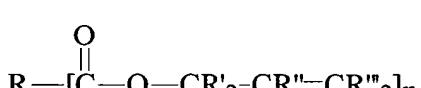
Pyridin, 2-(1-Ethylpropyl)-

Spiro[furan-2(3H),5'-[4,7]methano[5H]inden], Decahydro-

**[0089]** Außerdem kann der Duftstoff auch einen Duftstoffvorläufer enthalten.

**[0090]** Duftstoffvorläufer sind in der Lage, einen Duftstoffbestandteil mit den vorstehend beschriebenen Eigenschaften zu bilden, sobald sie Waschbedingungen ausgesetzt sind. Vorzugsweise bildet der Duftstoffvorläufer durch Hydrolyse unter wässrigen Bedingungen einen Duftstoffbestandteil.

**[0091]** Bevorzugte Duftstoffvorläufer hierin sind nichtionische oder anionische Ester eines Allylalkoholduftstoffes mit der Formel:



worin n eine ganze Zahl von 1 oder größer ist und R ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus gerader, verzweigter oder cyclischer C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, -Alkenyl-, -Alkinyl-, -Alkylaryl- oder -Arylgruppe, und für die Gruppe steht, die an die Carboxylatfunktion der Carbonsäure, die zur Herstellung des Parfümesters verwendet wird, gebunden ist. Jedes R', R'' und jedes R''' ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff oder einer geraden, verzweigten oder cyclischen C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, -Alkenyl-, -Alkinyl-, -Alkylaryl- oder -Arylgruppe. R, R', R'' und R''' sind so ausgewählt, dass das Molekulargewicht des Allylalkohols von 150 bis 350 ist.

**[0092]** In der am meisten bevorzugten Ausführungsform sind R' und R'' Wasserstoff, ein R''' ist Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, und das andere R''' ist eine gerade, verzweigte oder cyclische C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl- oder -Alkenylgruppe. Auch cis/trans-(auch bezeichnet als Z/E-)Isomere an der Doppelbindung in der vorstehend gezeigten Struktur und Stereoisomere der vorstehenden Struktur sind möglich.

**[0093]** Bevorzugte Duftstoffbestandteile können aus der Gruppe, die die Ester von Geraniol und/oder Nerol umfasst, ausgewählt sein. Geraniol und Nerol sind strukturelle trans/cis-Isomere (an der Doppelbindung der Position 2,3) der Moleküle mit der Formel HO-CH<sub>2</sub>-CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

#### Schwermetallionen-Sequestriermittel

**[0094]** Die Zusammensetzungen der Erfindung enthalten vorzugsweise als fakultativen Bestandteil ein Schwermetallionen-Sequestriermittel oder einen -Chelanten oder ein -Maskierungsmittel. Mit Schwermetallionen-Sequestriermittel ist hierin ein Bestandteil gemeint, der Schwermetallionen maskiert (cheliert). Diese Bestandteile können auch Calcium und Magnesiumchelat bildende Eigenschaften haben, zeigen aber vorzugsweise Selektivität gegenüber der Bindung von Schwermetallionen, wie Eisen, Mangan und Kupfer.

**[0095]** Schwermetallionen-Sequestriermittel sind generell in einer Konzentration von 0,005 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, mehr bevorzugt von 0,25 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% und am meisten bevorzugt von 0,3 Gew.-% bis 2 Gew.-% der Zusammensetzungen oder des Bestandteils vorhanden.

**[0096]** Geeignete Schwermetallionen-Sequestriermittel zum diesbezüglichen Gebrauch umfassen organische Phosphonate, wie die Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate), Alkalimetallesthan-1-hydroxydiphosphonate und Nitrilotrimethylphosphonate.

**[0097]** Bevorzugt unter den vorstehenden Arten sind Diethylentriamin-penta(methylenphosphonat), Ethylen-diamin-tri(methylenphosphonat), Hexamethylendiamin-tetra(methylenphosphonat) und Hydroxyethylen-1,1-diphosphonat, 1,1-Hydroxyethandiphosphonsäure und 1,1-Hydroxyethandimethylenphosphonsäure.

**[0098]** Andere geeignete Schwermetallionen-Sequestriermittel zum diesbezüglichen Gebrauch umfassen Ni-trilotriessigsäure und Polyaminocarbonsäuren, wie Ethylendiamintetraessigsäure, Ethylendiamindibernsteinsäure, Ethylendiamindiglutsäure, 2-Hydroxypropylendiamindibernsteinsäure oder beliebige Salze davon.

**[0099]** Andere geeignete Schwermetallionen-Sequestriermittel zum diesbezüglichen Gebrauch sind Iminodiessigsäurederivate, wie 2-Hydroxyethydiessigsäure oder Glyceryliminodiessigsäure, beschrieben in EP-A-317,542 und EP-A-399,133. Die Iminodiessigsäure-N-2-hydroxypropylsulfonsäure- und Asparaginsäure-N-carboxymethyl-N-2-hydroxypropyl-3-sulfonsäure-Maskierungsmittel, die in EP-A-516,102 beschrieben sind, sind hierin ebenfalls geeignet. Die Maskierungsmittel aus  $\beta$ -Alanin-N,N'-Diessigsäure, Asparaginsäure-N,N'-Diessigsäure, Asparaginsäure-N-Monoessigsäure und Iminodibernsteinsäure, beschrieben in EP-A-509,382, sind ebenfalls geeignet.

**[0100]** EP-A-476,257 beschreibt geeignete Maskierungsmittel auf Aminobasis. EP-A-510,331 beschreibt geeignete Maskierungsmittel, die aus Kollagen, Keratin oder Casein abgeleitet sind. EP-A-528,859 beschreibt ein geeignetes Maskierungsmittel aus Alkyliminodiessigsäure. Dipicolinsäure und 2-Phosphonbutan-1,2,4-tricarbonsäure sind ebenfalls geeignet. Glycinamide-N,N-dibernsteinsäure (GADS), Ethylendiamin-N-N'-diglutaräure (EDDG) und 2-Hydroxypropylendiamin-N-N'-dibernsteinsäure (HPDDS) sind ebenfalls geeignet.

**[0101]** Besonders bevorzugt sind Diethylentriaminpentaessigsäure, Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure (EDDS) und 1,1-Hydroxyethandiphosphonsäure oder die Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalze davon oder Mischungen davon.

**[0102]** Insbesondere die Maskierungsmittel, die eine Amino- oder Aminogruppe umfassen, können bleichmittelempfindlich sein und sind in den Zusammensetzungen der Erfindung geeignet.

#### Enzym

**[0103]** Ein weiterer stark bevorzugter Bestandteil, der in den hierin beschriebenen Zusammensetzungen nützlich ist, sind ein oder mehrere zusätzliche Enzyme.

**[0104]** Bevorzugte zusätzliche Enzymmaterialien umfassen die im Handel erhältlichen Lipasen, Cutinasen, Amylasen, neutrale und alkalische Proteasen, Cellulasen, Endolasen, Esterasen, Pectinasen, Lactasen und Peroxidasen, die konventionelle in Reinigungsmittelzusammensetzung eingearbeitet werden. Geeignete Enzyme werden in den U.S.-Patenten 3,519,570 und 3,533,139 erörtert.

**[0105]** Bevorzugte, im Handel erhältliche Proteaseenzyme umfassen die unter den Handelsnamen Alcalase, Savinase, Primase, Durazym und Esperase von Novo Industries A/S (Dänemark), die unter dem Handelsnamen Maxatase, Maxacal und Maxapem von Gist-Brocades, die von Genencor International und die unter dem Handelsnamen Opticlean und Optimase von Solvay Enzymes verkauften Produkte. Das Proteaseenzym kann in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in einer Menge von 0,0001 Gew.-% bis 4 Gew.-% aktiven Enzyms bezogen auf die Zusammensetzung enthalten sein.

**[0106]** Bevorzugte Amylasen umfassen zum Beispiel  $\alpha$ -Amylasen aus einem bestimmten Stamm B-licheniformis, der in GB-1,269,839 (Novo) genauer beschrieben ist. Bevorzugte im Handel erhältliche Amylasen umfassen zum Beispiel die unter dem Handelsnamen Rapidase von Gist-Brocades und die unter den Handelsnamen Termamyl, Duramyl und BAN von Novo Industries A/S verkauften. Stark bevorzugte Amylaseenzyme können diejenigen sein, die in PCT/US 9703635 und in WO95/26397 und WO96/23873 beschrieben sind.

**[0107]** Das Amylaseenzym kann in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer Menge von 0,0001 Gew.-% bis 2 Gew.-% aktives Enzym bezogen auf die Zusammensetzung enthalten sein.

**[0108]** Lipolytisches Enzym kann in Konzentrationen von aktivem lipolytischen Enzym von 0,0001 Gew.-% bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 Gew.-% bis 1 Gew.-%, am meisten bevorzugt 0,001 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% der Zusammensetzungen vorhanden sein.

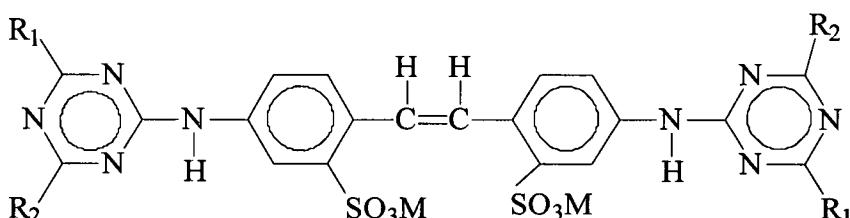
**[0109]** Die Lipase kann aus Pilzen oder Bakterien stammen und zum Beispiel aus einer Lipase, die einen Stamm Humicola sp., Thermomyces sp. oder Pseudomonas sp. einschließlich Pseudomonas pseudoalcaligenes oder Pseudomas fluorescens bildet, gewonnen werden. Eine Lipase aus chemisch oder genetisch veränderten Mutanten dieser Stämme ist hierfür ebenfalls nützlich. Eine bevorzugte Lipase wird aus Pseudomonas pseudoalcaligenes abgeleitet, die im erteilten europäischen Patent EP-B-0218272 beschrieben ist.

**[0110]** Eine weitere hierin bevorzugte Lipase wird gewonnen, indem das Gen aus Humicola lanuginosa geklont und das Gen in Aspergillus oryza als Wirt exprimiert wird, wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0258 068 beschrieben, im Handel erhältlich von Novo Industri A/S, Bagsvaerd, Dänemark, unter dem Handelsnamen Lipolase. Diese Lipase wird ebenfalls im U.S.-Patent 4,810,414, Huge-Jensen et al, erteilt am 07. März 1989, beschrieben.

#### Optischer Aufheller

**[0111]** Die Zusammensetzungen hierin enthalten vorzugsweise auch von ungefähr 0,005 Gew.-% bis 5 Gew.-% bestimmte Arten hydrophiler optischer Aufheller, wie vorstehend erwähnt.

**[0112]** Hierin nützliche hydrophile optische Aufheller umfassen solche mit der Strukturformel:



wobei R<sub>1</sub> ausgewählt ist aus Anilin, N-2-Bishydroxyethyl und NH-2-Hydroxyethyl, R<sub>2</sub> ausgewählt ist aus N-2-Bishydroxyethyl-, N-2-Hydroxyethyl-N-methylamino, Morphilin, Chlor und Amino und M ein salzbildendes Kation, wie Natrium oder Kalium, ist.

**[0113]** Wenn in der obigen Formel R<sub>1</sub> Anilin ist, R<sub>2</sub> N-2-Bishydroxyethyl- ist und M ein Kation, wie Natrium, ist, dann ist der Aufheller 4,4'-Bis[(4-anilin-6-(N-2-bishydroxyethyl)-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonsäure und Dinatriumsalz. Diese spezielle Aufhellerart wird unter den Handelsnamen Tinopal-UNPA-GX von der Ciba-Geigy Corporation verkauft. Tinopal-CBS-X und Tinopal-LTNPA-GX ist der bevorzugte hydrophile optische Aufheller, der in den Reinigungsmittelzusammensetzungen hierin geeignet ist.

**[0114]** Wenn in der obigen Formel R<sub>1</sub> Anilin ist, R<sub>2</sub> N-2-Hydroxyethyl-N-2-methylamino ist und M ein Kation, wie Natrium, ist, dann ist der Aufheller 4,4'-Bis-[(4-anilino-6-(N-2-hydroxyethyl-N-methylamino)-s-triazin-2-yl)amino]2,2'-stilbendisulfonsäure-Dinatriumsalz. Diese spezielle Aufhellerart wird unter der Handelsbezeichnung Tinopal 5BM-GX von der Ciba-Geigy Corporation verkauft.

**[0115]** Wenn in der obigen Formel R<sub>1</sub> Anilin ist, R<sub>2</sub> Morpholin ist und M ein Kation, wie Natrium, ist, dann ist der Auflheller 4,4'-Bis-[ (4-anilin-6-morphilino-s-triazin-2-yl)amino]2,2'-stilbendisulfonsäure-Natriumsalz. Diese spezielle Art von optischem Aufheller wird unter den Handelsnamen Tinopal-DMS-X und Tinopal AMS-GX von der Ciba-Geigy Corporation vermarktet.

#### Photobleichmittel

**[0116]** Photobleichmittel sind bevorzugte Bestandteile der Zusammensetzungen hierin. Bevorzugte Photobleichmittel hierin umfassen Verbindungen mit einer Porphin- oder Porphyrinstruktur.

**[0117]** Porphin und Porphyrin werden in the Literatur als Synonyme verwendet, jedoch steht Porphin konventionell für das einfachste Porphyrin ohne jegliche Substituenten; worin Porphyrin eine Unterklasse von Porphin ist. Die Bezugnahmen zu Porphin in dieser Beschreibung schließen Porphyrin ein.

**[0118]** Die Porphinstrukturen umfassen vorzugsweise ein Metallelement oder -kation, vorzugsweise Ca, Mg, P, Ti, Cr, Zr, In, Sn oder Hf, mehr bevorzugt Ge, Si oder Ga oder mehr bevorzugt Al, am meisten bevorzugt Zn.

**[0119]** Es kann bevorzugt sein, dass die Photobleichmittelverbindung oder der -bestandteil durch Substituenten, die aus Alkylgruppen, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, t-Butylgruppe, und aromatischen Ringsystemen wie Pyridyl, Pyridyl-N-oxid, Phenyl, Naphthyl und Anthracyleinheiten ausgewählt sind, substituiert ist.

**[0120]** Die Photobleichmittelverbindung oder der -bestandteil können lösungsvermittelnde Gruppen als Substituenten aufweisen. Als Alternative oder zusätzlich hierzu kann das Photobleichmittel einen polymeren Bestandteil umfassen, der in der Lage ist, die Photobleichmittelverbindung löslich zu machen, zum Beispiel PVP, PVNP, PVI oder Copolymeren davon oder Mischungen davon.

**[0121]** Stark bevorzugte Photobleichmittelverbindungen sind Verbindungen mit einer Phthalocyaninstruktur, die vorzugsweise die vorstehend beschriebenen Metallelemente oder -kationen aufweisen.

**[0122]** Metallphthalocyanine und ihre Derivate haben die in **Fig. 1** und/oder **Fig. 2** angegebenen Strukturen, worin die Atompositionen der Phthalocyaninstruktur konventionell nummeriert sind.

**[0123]** Die Phthalocyanine können substituiert sein, zum Beispiel die Phthalocyaninstrukturen die an einer oder mehreren der Atompositionen 1–4, 6, 8–11, 13, 15–18, 20, 22–25, 27 substituiert sind.

#### Tensid

**[0124]** Die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung enthalten vorzugsweise ein oder mehrere Tenside, die aus anionischen, nichtionischen, kationischen, ampholytischen, amphoteren und zwitterionischen Tensiden und Mischungen davon ausgewählt sind.

**[0125]** Eine typische Auflistung von anionischen, nichtionischen, ampholytischen und zwitterionischen Klassen und Spezies dieser Tenside wird im U.S.-Patent 3,929,678, erteilt an Laughlin und Heuring am 30. Dezember 1975, geliefert. Weitere Beispiele sind „Surface Active Agents and Detergents“ (Vol. I und II von Schwartz, Perry and Berch) zu entnehmen. Eine Liste geeigneter kationischer Tenside wird im U.S.-Patent 4,259,217, erteilt an Murphy am 31. März 1981, geliefert.

**[0126]** Wenn vorhanden, werden ampholytische, amphotere und zwitterionische Tenside im Allgemeinen in Kombination mit einem oder mehreren anionischen und/oder nichtionischen Tensiden verwendet.

#### Anionisches Tensid

**[0127]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen umfassen vorzugsweise ein zusätzliches anionisches Tensid. Im Wesentlichen kann jedes anionische Tensid, das sich für Waschzwecke eignet, in den Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten sein. Diese können Salze (einschließlich beispielsweise Natrium-, Kalium-, Ammonium- und substituierte Ammoniumsalze, wie Mono-, Di- und Triethanolaminsalze) von anionischen Sulfat-, Sulfonat-, Carboxylat- und Sarcosinattensiden einschließen. Anionische Sulfat- und Sulfonattenside sind bevorzugt.

**[0128]** Stark bevorzugt sind Tensidsysteme, die ein Sulfonat- und ein Sulfattensid umfassen, vorzugsweise

ein lineares oder verzweigtes Alkylbenzolsulfonat und Alkylethoxysulfate, wie hierin beschrieben, vorzugsweise kombiniert mit kationischen Tensiden, wie hierin beschrieben.

**[0129]** Weitere anionische Tenside schließen die Isethionate, wie die Acylisethionate, N-Acyltaurate, Fettsäureamide von Methyltaurid, Alkylsuccinate und -sulfosuccinate, Sulfosuccinat-Monoester (insbesondere gesättigte und ungesättigte C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Monoester), Sulfosuccinat-Diester (insbesondere gesättigte und ungesättigte C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Diester), N-Acylsarcosinate ein. Harzsäuren und hydrierte Harzsäuren sind ebenfalls geeignet, wie Kologonium, hydriertes Kolophonium und Harzsäuren und hydrierte Harzsäuren in oder abgeleitet von Talgöl.

#### Anionisches Sulfattensid

**[0130]** Anionische, zum diesbezüglichen Gebrauch geeignete Sulfattenside umfassen die linearen und verzweigten, primären und sekundären Alkylsulfate, Alkylethoxysulfate, Fettoleylglycerinsulfate, Alkylphenolethylenoxidethersulfate, die C<sub>5</sub>-C<sub>17</sub>-Acyl-N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-) und -N-(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-hydroxyalkyl)glucaminsulfate und Sulfate der Alkylpolysaccharide, wie die Sulfate von Alkylpolyglucosid (wobei die nichtionischen nicht sulfatierten Verbindungen hierin beschrieben sind).

**[0131]** Alkylsulfattenside sind vorzugsweise ausgewählt aus den linearen und verzweigten, primären C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfaten, bevorzugter den verzweigtketten C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfaten und den geradkettigen C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylsulfaten.

**[0132]** Alkylethoxysulfattenside sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfaten, die mit von 0,5 bis 20 Mol Ethylenoxid pro Molekül ethoxyliert worden sind. Bevorzugter ist das Alkylethoxysulfattensid ein C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub>-, am meisten bevorzugt ein C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfat, das mit 0,5 bis 7, vorzugsweise mit 1 bis 5 Mol Ethylenoxid pro Molekül ethoxyliert worden ist.

**[0133]** In einem besonders bevorzugten Aspekt der Erfindung werden Mischungen der bevorzugten Alkylsulfat- und/oder -sulfonat- und Alkylethoxysulfattenside verwendet. Solche Mischungen wurden in der PCT-Patentanmeldung Nr. WO 93/18124 offenbart.

#### Anionisches Sulfonattensid

**[0134]** Anionische, zum diesbezüglichen Gebrauch geeignete, Sulfonattenside umfassen die Salze der linearen C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Alkylestersulfonate, primäre oder sekundäre C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkansulfonate, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Olefinsulfonate, sulfonierte Polycarbonsäuren, Alkylglycerinsulfonate, fettige Acylglycerinsulfonate, fettige Oleylglycerinsulfonate und jede beliebige Mischung davon.

#### Anionisches Carboxylattensid

**[0135]** Geeignete anionische Carboxylattenside umfassen die Alkylethoxycarboxylate, die Alkylpolyethoxy-polycarboxylat-Tenside und die Seifen („Alkylcarboxyle“), besonders bestimmte sekundäre Seifen wie hierin beschrieben.

**[0136]** Geeignete Alkylethoxycarboxylate umfassen die mit der Formel RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>M<sup>+</sup>, wobei R eine C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylgruppe ist, x im Bereich von 0 bis 10 liegt und die Ethoxylatverteilung so ist, dass die Menge an Material, bezogen auf das Gewicht, unter 20% liegt, wenn x 0 ist, und M ein Kation ist. Geeignete Alkylpolyethoxypolycarboxylat-Tenside umfassen solche mit der Formel RO-(CHR<sub>1</sub>-CHR<sub>2</sub>-O)-R<sub>3</sub>, worin R eine C<sub>6</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylgruppe ist, x von 1 bis 25 ist, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, einem Methylsäurerest, einem Bernsteinsäurerest, einem Hydroxybernsteinsäurerest und Mischungen davon, und R<sub>3</sub> ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, substituierten oder nichtsubstituierten Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und Mischungen davon.

**[0137]** Geeignete Seifentenside umfassen die sekundären Seifentenside, die eine Carboxyleinheit in Verbindung mit einem sekundären Kohlenstoff enthalten. Bevorzugte sekundäre Seifentenside zum diesbezüglichen Gebrauch sind wasserlösliche Vertreter ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den wasserlöslichen Salzen von 2-Methyl-1-undecansäure, 2-Ethyl-1-decansäure, 2-Propyl-1-nonansäure, 2-Butyl-1-octansäure und 2-Pentyl-1-heptansäure. Bestimmte Seifen können auch als Schaumunterdrückungsmittel enthalten sein.

## Alkalimetallsarcosinattensid

**[0138]** Andere geeignete anionische Tenside sind die Alkalimetallsarcosinate der Formel R-CON(R<sup>1</sup>)CH<sub>2</sub>COOM, wobei R eine lineare oder verzweigte C<sub>5</sub>-C<sub>17</sub>-Alkyl- oder -Alkenylgruppe ist, R<sup>1</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe ist und M ein Alkalimetallion ist. Bevorzugte Beispiele sind die Myristyl- und Oleylmethylsarcosinate in Form ihrer Natriumsalze.

## Alkoxyliertes nichtionisches Tensid

**[0139]** Im Wesentlichen alle alkoxylierten nichtionischen Tenside sind hierin geeignet. Die ethoxylierten und propoxylierten nichtionischen Tenside sind bevorzugt.

**[0140]** Bevorzugte alkoxylierte Tenside können aus den Klassen der nichtionischen Kondensate von Alkylphenolen, nichtionischen ethoxylierten Alkoholen, nichtionischen ethoxylierten/propoxylierten Fettalkoholen, nichtionischen Ethoxylat-/Propoxylatkondensaten mit Propylenglycol und den nichtionischen Ethoxylatkondensationsprodukten mit Propylenoxid-/Ethylendiaminadditionsprodukten ausgewählt werden.

## Nichtionisches Tensid aus alkoxyliertem Alkohol

**[0141]** Die Kondensationsprodukte von aliphatisches Alkoholen mit 1 bis 25 Mol Alkylenoxid, besonders Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, sind zum diesbezüglichen Gebrauch geeignet. Die Alkylkette des aliphatischen Alkohols kann entweder gerade oder verzweigt, primär oder sekundär sein und enthält in der Regel zwischen 6 und 22 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugt sind die Kondensationsprodukte von Alkoholen mit einer Alkylgruppe mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen mit 2 bis 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol.

## Nichtionisches Polyhydroxyfettsäureamidtensid

**[0142]** Zum diesbezüglichen Gebrauch geeignete Polyhydroxyfettsäureamide sind diejenigen mit der Strukturformel R<sup>2</sup>CONR<sup>1</sup>Z, worin: R<sub>1</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydrocarbyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, Ethoxy, Propoxy oder eine Mischung davon, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, mehr bevorzugt C<sub>1</sub>- oder C<sub>2</sub>-Alkyl, am meisten bevorzugt C<sub>1</sub>-Alkyl (d. h. Methyl) ist; und R<sub>2</sub> ein C<sub>5</sub>-C<sub>31</sub>-Hydrocarbyl, vorzugsweise ein geradkettiges C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub>-Alkyl oder -Alkenyl, mehr bevorzugt geradkettiges C<sub>9</sub>-C<sub>17</sub>-Alkyl oder -Alkenyl, am meisten bevorzugt geradkettiges C<sub>11</sub>-C<sub>17</sub>-Alkyl oder -Alkenyl, oder eine Mischung davon ist; und Z ein Polyhydroxyhydrocarbyl mit einer linearen Hydrocarbylkette, bei der mindestens 3 Hydroxyle direkt an die Kette gebunden sind, oder ein alkoxyliertes Derivat (vorzugsweise ethoxyliert oder propoxyliert) davon ist. Z wird vorzugsweise in einer reduktiven Aminierungsreaktion von einem reduzierenden Zucker abgeleitet; bevorzugter ist Z ein Glycidyl.

## Nichtionisches Fettsäureamidtensid

**[0143]** Geeignete Fettsäureamidtenside umfassen diejenigen mit der Formel: R<sup>6</sup>CON(R<sup>7</sup>)<sub>2</sub> wobei R<sup>6</sup> eine Alkylgruppe mit 7 bis 21, bevorzugt 9 bis 17 Kohlenstoffatomen ist und jedes R<sup>7</sup> aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Hydroxyalkyl und -(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>x</sub>H ausgewählt ist, wobei x im Bereich von 1 bis 3 liegt.

## Nichtionisches Alkylpolysaccharidtensid

**[0144]** Geeignete Alkylpolysaccharide zum diesbezüglichen Gebrauch sind in US-Patent Nr. 4,565,647, Llenado, erteilt am 21.Januar 1986, offenbart, mit einer hydrophoben Gruppe, die 6 bis 30 Kohlenstoffatome enthält, und einer hydrophilen Polysaccharid-, z. B. einer Polyglycosidgruppe, die 1,3 bis 10 Saccharideinheiten enthält.

**[0145]** Bevorzugte Alkylpolyglycoside haben die Formel:



worin R<sup>2</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Alkyl, Alkylphenyl, Hydroxyalkyl, Hydroxyalkylphenyl und Mischungen davon, in denen die Alkylgruppen von 10 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten; n 2 oder 3 ist; t von 0 bis 10 ist und x von 1,3 bis 8 ist. Das Glycosyl ist vorzugsweise von Glucose abgeleitet.

## Amphoteres Tensid

**[0146]** Geeignete amphotere Tenside zum diesbezüglichen Gebrauch umfassen die Aminoxidtenside und die Alkylamphocarbonsäuren.

**[0147]** Geeignete Aminoxide umfassen die Verbindungen mit der Formel  $R^3(OR^4)_xN^0(R^5)_2$ , worin  $R^3$  ausgewählt ist aus einer Alkyl-, Hydroxalkyl-, Acylamidopropyl- und Alkylphenylgruppe mit 8 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen davon;  $R^4$  eine Alkylen- oder Hydroxalkylgruppe mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen oder Mischung davon ist;  $x$  0 bis 5 ist, vorzugsweise 0 bis 3; und jedes  $R^5$  eine Alkyl- oder Hydroxalkylgruppe mit 1 bis 3 oder eine Polyethylenoxidgruppe mit 1 bis 3 Ethylenoxidgruppen ist. Bevorzugt sind  $C_{10-18}$ -Alkyldimethylaminoxid und  $C_{10-18}$ -Acylamidoalkyldimethylaminoxid.

**[0148]** Ein geeignetes Beispiel einer Alkylaphodicarbonsäure ist Miranol(TM) C2M Conc., hergestellt von Miranol, Inc., Dayton, NJ.

## Zwitterionisches Tensid

**[0149]** Zwitterionische Tenside können ebenfalls in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten sein. Diese Tenside können im weitesten Sinne als Derivate sekundärer und tertiärer Amine, Derivate heterozyklischer sekundärer und tertiärer Amine oder Derivate quartärer Ammoniumverbindungen, quartärer Phosphonium- oder tertiärer Sulfoniumverbindungen beschrieben werden. Betain- und Sultaintenside sind exemplarische zwitterionische Tenside zum diesbezüglichen Gebrauch.

**[0150]** Geeignete Betaine sind solche Verbindungen mit der Formel  $R(R')_2N^+R^2COO^-$ , worin  $R$  eine  $C_6-C_{18}$ -Hydrocarbylgruppe ist, jedes  $R'$  typischerweise ein  $C_1-C_3$ -Alkyl und  $R^2$  eine  $C_1-C_5$ -Hydrocarbylgruppe ist. Bevorzugte Betaine sind  $C_{12-18}$ -Dimethylammoniumhexansäure und die  $C_{10-18}$ -Acylamidopropan-(oder -ethan)-dimethyl-(oder -diethyl)-betaine. Komplexe Betaintenside sind ebenfalls zum diesbezüglichen Gebrauch geeignet.

## Kationische Tenside

**[0151]** Geeignete kationische Tenside zum Gebrauch in dem Reinigungsmittel hierin umfassen die quartären Ammoniumtenside. Vorzugsweise ist das quartäre Ammoniumtensid ein  $C_6-C_{16}$ -, vorzugsweise  $C_6-C_{10}$ -Mono-N-alkyl- oder -alkenylammoniumtensid, worin die verbleibenden N-Positionen durch Methyl-, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylgruppen substituiert sind. Bevorzugt sind auch die monoalkoxylierten und bisalkoxylierten Amintenside.

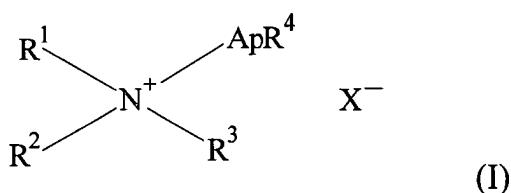
**[0152]** Eine andere geeignete Gruppe kationischer Tenside, die in den Reinigungsmittelzusammensetzungen oder Bestandteilen davon hierin verwendet werden können, sind kationische Estertenside. Das kationische Estertensid ist eine vorzugsweise wasserdispergierbare Verbindung mit Tensideigenschaften, die mindestens eine Ester-(d. h.  $-COO-$ )Bindung und mindestens eine kationisch geladene Gruppe umfasst.

**[0153]** Geeignete kationische Estertenside, einschließlich Cholinestertenside, sind beispielsweise in den US-Patenten Nr. 4228042, 4239660 und 4260529 offenbart.

**[0154]** Unter einem bevorzugten Gesichtspunkt sind die Esterbindung und die kationisch geladene Gruppe in dem Tensidmolekül durch eine Distanzgruppe voneinander getrennt, die aus einer Kette besteht, die mindestens drei Atome (d. h. eine Kettenlänge von drei Atomen), vorzugsweise von drei bis acht Atome, mehr bevorzugt von drei bis fünf Atome, am meisten bevorzugt drei Atome umfasst. Die Atome, die die Distanzgruppenkette bilden, sind ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenstoff, Stickstoff- und Sauerstoffatomen und beliebigen Mischungen davon, mit der Maßgabe, dass jedes Stickstoff- oder Sauerstoffatom in der Kette nur mit Kohlenstoffatomen in der Kette verbunden ist. Somit sind Distanzgruppen, die zum Beispiel  $-O-O-$  (d. h. Peroxid),  $-N-N-$ , und  $-N-O-$ -Bindungen haben, ausgeschlossen, während Distanzgruppen, die zum Beispiel  $-CH_2-O-CH_2-$  und  $-CH_2-NH-CH_2-$ -Bindungen haben, eingeschlossen sind. Unter einem bevorzugten Gesichtspunkt umfasst die Distanzgruppenkette nur Kohlenstoffatome, am meisten bevorzugt ist die Kette eine Hydrocarbylkette.

## Kationische monoalkoxylierte Amintenside

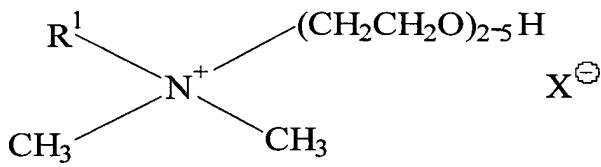
**[0155]** Stark bevorzugt hierin sind kationische monoalkoxylierte Amintenside, vorzugsweise der allgemeine Formel I:



worin R<sup>1</sup> eine Alkyl- oder Alkenyleinheit mit ungefähr 6 bis ungefähr 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 6 bis ungefähr 16 Kohlenstoffatomen, am meisten bevorzugt von ungefähr 6 bis ungefähr 14 Kohlenstoffatomen ist; R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils unabhängig Alkylgruppen mit von einer bis ungefähr drei Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl sind, am meisten bevorzugt sowohl R<sup>2</sup> als auch R<sup>3</sup> Methylgruppen sind; R<sup>4</sup> aus Wasserstoff (bevorzugt), Methyl und Ethyl ausgewählt ist; X<sup>-</sup> ein Anion, wie Chlorid, Bromid, Methylsulfat, Sulfat oder Ähnliches ist, um elektrische Neutralität bereitzustellen; A eine Alkoxygruppe, besonders eine Ethoxy-, Propoxy- oder Butoxygruppe ist; und p von 0 bis ungefähr 30, vorzugsweise 2 bis ungefähr 15, am meisten bevorzugt 2 bis ungefähr 8 ist.

**[0156]** Vorzugsweise hat die  $\text{ApR}^4$ -Gruppe in Formel I  $p = 1$  und ist eine Hydroxyalkylgruppe mit nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen, wobei die -OH-Gruppe von dem quartären Ammonium-Stickstoffatom durch nicht mehr als 3 Kohlenstoffatome getrennt ist. Besonders bevorzugte  $\text{ApR}^4$ -Gruppen sind  $-\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$  und  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ , wobei  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  besonders bevorzugt sind. Bevorzugte  $\text{R}^1$ -Gruppen sind lineare Alkylgruppen. Lineare  $\text{R}^1$ -Gruppen mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen sind bevorzugt.

[0157] Andere stark bevorzugte kationische monoalkoxylierte Amintenside zum diesbezüglichen Gebrauch haben die Formel



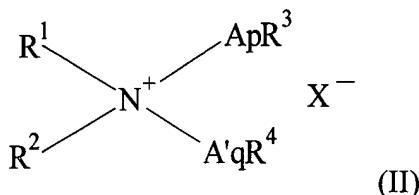
worin  $R^1C_{10}-C_{18}$ -Hydrocarbyl und Mischungen davon, besonders  $C_{10}-C_{14}$ -Alkyl, vorzugsweise  $C_{10}$ - und  $C_{12}$ -Alkyl ist und X jedes geeignete Anion zur Bereitstellung von Ladungsausgleich, vorzugsweise Chlorid oder Bromid, ist.

[0158] Wie erwähnt, umfassen Verbindungen des vorstehenden Typs diejenigen, in denen die Ethoxy- $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)$ -Einheiten (EO) durch Butoxy-, Isopropoxy-[ $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$ ]- und [ $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3\text{O})$ ]-Einheiten (i-Pr) oder n-Propoxyeinheiten (Pr) oder Mischungen von EO- und/oder Pr- und/oder i-Pr-Einheiten sind.

**[0159]** Die Konzentrationen der kationischen monoalkoxylierten Amintenside, die in Reinigungsmittelzusammensetzungen der Erfindung verwendet werden, ist vorzugsweise von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, mehr bevorzugt von 0,2 Gew.-% bis 7 Gew.-%, am meisten bevorzugt von 0,3 Gew.-% bis 3,0 Gew.-% der Zusammensetzung.

## Kationisches bisalkoxyliertes Amintensid

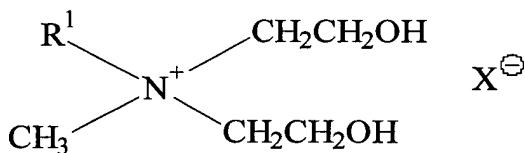
**[0160]** Das kationische bisalkoxylierte Amintensid hat vorzugsweise die allgemeine Formel II:



worin R<sup>1</sup> eine Alkyl- oder Alkenyleinheit, die ungefähr 8 bis ungefähr 18 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 10 bis ungefähr 16 Kohlenstoffatome, am meisten bevorzugt ungefähr 10 bis ungefähr 14 Kohlenstoffatome enthält, ist; R<sup>2</sup> eine Alkylgruppe, die ein bis drei Kohlenstoffatome enthält, vorzugsweise Methyl ist; R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig variieren können und aus Wasserstoff (bevorzugt), Methyl und Ethyl ausgewählt sind; X<sup>-</sup> ein Anion, wie Chlorid, Bromid, Methylsulfat, Sulfat oder dergleichen, das ausreichend ist, um elektrische Neutralität beizustellen, ist. A und A' können unabhängig variieren und sind jeweils aus C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, besonders Ethoxy

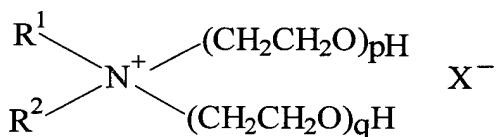
(d. h.  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), Propoxy, Butoxy und Mischungen davon ausgewählt; p ist von 1 bis ungefähr 30, vorzugsweise 1 bis ungefähr 4, und q ist von 1 bis ungefähr 30, vorzugsweise 1 bis ungefähr 4, und am meisten bevorzugt sind sowohl p als auch q 1.

**[0161]** Stark bevorzugte kationische bisalkoxylierte Amintenside zum diesbezüglichen Gebrauch haben die Formel



worin  $\text{R}^1$   $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ -Hydrocarbyl und Mischungen davon, vorzugsweise  $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$ -Alkyl und Mischungen davon ist. X ist irgendein geeignetes Anion zur Bereitstellung von Ladungsausgleich, vorzugsweise Chlorid. Da in einer bevorzugten Verbindung  $\text{R}^1$  von (Kokos-)  $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$ -Alkylfettsäuren abgeleitet ist, ist mit Bezugnahme auf die vorstehend erwähnte allgemeine kationische bisalkoxylierte Aminstruktur  $\text{R}^2$  Methyl und sind  $\text{ApR}^3$  und  $\text{A}^\ominus\text{qR}^4$  jeweils Monoethoxy.

**[0162]** Andere hierin geeignete kationische bisalkoxylierte Amintenside umfassen Verbindungen der Formel:



worin  $\text{R}^1$   $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ -Hydrocarbyl, vorzugsweise  $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$ -Alkyl ist, unabhängig p 1 bis ungefähr 3 und q 1 bis ungefähr 3 ist,  $\text{R}^2\text{C}_1\text{-C}_3$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl ist und X ein Anion, besonders Chlorid oder Bromid ist.

**[0163]** Andere Verbindungen des vorstehenden Typs umfassen diejenigen, in denen die Ethoxy- $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)$ -Einheiten (EO) durch Butoxy-(Bu), Isopropoxy $[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-]$ - und  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3\text{O})]$ -Einheiten (i-Pr) oder n-Propoxyeinheiten (Pr) oder Mischungen von EO- und/oder Pr- und/oder i-Pr-Einheiten sind.

#### Bleichmittelkatalysator

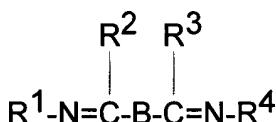
**[0164]** Die Zusammensetzung kann einen Übergangsmetallhaltigen Bleichmittelkatalysator enthalten.

**[0165]** Ein geeigneter Typ von Bleichkatalysator ist ein Katalysatorsystem, das ein Übergangsmetallkation mit einer festgelegten katalytischen Bleichaktivität, wie Kupfer-, Eisen- oder Mangankationen, ein unterstützendes Metallkation mit geringer oder gar keiner katalytischen Bleichaktivität, wie Zink- oder Aluminiumkationen, und ein Sequestriermittel mit festgelegten Stabilitätskonstanten in Bezug auf die katalytischen und unterstützenden Metallkationen, insbesondere Ethyldiamintetraessigsäure, Ethyldiaminetetra(methylenphosphonsäure) und wasserlösliche Salze davon, umfasst. Solche Katalysatoren sind in US-Patent 4,430,243 offenbart.

**[0166]** Andere Typen von Bleichkatalysatoren umfassen die Komplexe auf Manganbasis, offenbart in US-Patent 5,246,621 und US-Patent 5,244,594. Andere sind in der europäischen Patentanmeldung Veröffentlichungsnr. 549,272 beschrieben. Die hierin geeigneten Bleichmittelkatalysatoren können auch als für die vorliegende Erfindung angemessen ausgewählt werden. Für Beispiele geeigneter Bleichkatalysatoren siehe US-Patent 4,246,612 und US-Patent 5,227,084. Siehe auch US-Patent 5,194,416, das mononukleare Mangan(IV)-Komplexe, wie  $\text{Mn}(1,4,7\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanon})(\text{OCH}_3)_3\text{-(PF}_6\text{)}$  lehrt.

**[0167]** Noch ein weiterer Typ eines Bleichkatalysators, wie in US-Patent 5,114,606 offenbart, ist ein wasserlöslicher Komplex aus Mangan (III) und/oder (IV) und einem Liganden, der eine Nichtcarbonsäure-Polyhydroxyverbindung mit mindestens drei aufeinander folgenden C-OH-Gruppen ist. Bevorzugte Liganden umfassen Sorbit, Iditol, Dulsitol, Mannitol, Xylitol, Arabitol, Adonitol, Meso-Erythrit, Meso-Inositol, Lactose und Mischungen davon.

**[0168]** US-Patent 5,114,611 lehrt einen Bleichkatalysator, umfassend einen Komplex aus Übergangsmetallen, einschließlich Mn, Co, Fe oder Cu und einem nicht(makro)-cyclischen Liganden. Die Liganden haben die Formel:



wobei  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  jeweils von H, substituierten Alkyl- und Arylgruppen ausgewählt sein können, sodass jedes  $\text{R}^1\text{-N}=\text{C}-\text{R}^2$  und  $\text{R}^3\text{-C}=\text{N}-\text{R}^4$  einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bildet. Der Ring kann weiter substituiert sein. B ist ein Brückenglied, ausgewählt aus O, S,  $\text{CR}^5\text{R}^6$ ,  $\text{NR}^7$  und  $\text{C}=\text{O}$ , wobei  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  jeweils H, eine Alkyl- oder Arylgruppe sein können, einschließlich substituierter oder nichtsubstituierter Gruppen. Bevorzugte Liganden umfassen Pyridin-, Pyridazin-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Imidazol-, Pyrazol- und Triazolringe. Wahlweise können die Ringe durch Substituenten, wie Alkyl, Aryl, Alkoxy, Halogenid und Nitro, substituiert sein. Besonders bevorzugt ist der Ligand 2,2'-Bispyridylamin. Bevorzugte Bleichkatalysatoren umfassen Co-, Cu-, Mn-, Fe-Bispyridylmethan- und -Bispyridylaminkomplexe. Stark bevorzugte Katalysatoren umfassen  $\text{Co}(2,2'\text{-Bispyridylamin})\text{Cl}_2$ ,  $\text{Di(isothiocyanat)bispyridylamin-Cobalt(II)}$ ,  $\text{Trisdipyridylamin-Cobalt(II)perchlorat}$ ,  $\text{Co}(2,2'\text{-Bispyridylamin})_2\text{O}_2\text{ClO}_4$ ,  $\text{Bis}(2,2'\text{-Bispyridylamin) Kupfer(II)perchlorat}$ ,  $\text{Tris(di-2-pyridylamin)-Eisen(II)perchlorat}$  und Mischungen davon.

**[0169]** Andere Beispiele umfassen binukleare Mn-Komplexe mit Tetra-N-Dentat- und Bi-N-Dentatliganden, einschließlich  $\text{N}_4\text{Mn}^{III}(\text{u-O})_2\text{Mn}^{IV}\text{N}_4$ <sup>+</sup> und  $[\text{Bipy}_2\text{Mn}^{III}(\text{u-O})_2\text{Mn}^{IV}\text{bipy}_2](\text{ClO}_4)_3$ .

**[0170]** Andere Bleichkatalysatoren sind beispielsweise beschrieben in der europäischen Patentanmeldung, Veröffentlichungsnr. 408,131 (Cobaltkomplexbildner), in der europäischen Patentanmeldung, Veröffentlichungsnr. 384,503 und 306,089 (Metalloporphyrinkatalysatoren), US 4,728,455 (Mangankatalysator/Katalysator aus mehrzähnigem Liganden), US 4,711,748 und Europäische Patentanmeldung, Veröffentlichung Nr. 224,952, (Katalysator aus auf Alumosilikat absorbiertem Mangan), US 4,601,845 (Alumosilikat-Träger mit Mangan- und Zink- oder Magnesiumsalz), US 4,626,373 (Mangan/Ligand-Katalysator), US 4,119,557 (Eisen(III)Komplexbildner), Deutsches Patent 2,054,019 (Cobalt-Chelant-Katalysator), CA 866,191 (Übergangsmetallhaltige Salze), US 4,430,243 (Chelant mit Mangankationen und nicht katalytischen Metallkationen) und US 4,728,455 (Mangan-Gluconat-Katalysatoren).

**[0171]** Der Bleichmittelkatalysator wird in der Regel in den Zusammensetzungen und Vorgängen hierin in einer katalytisch wirksamen Menge verwendet. „In einer katalytisch wirksamen Menge“ heißt, in einer Menge, die ausreichend ist, um unter den angewandten Vergleichstestbedingungen das Bleichen und Entfernen des betreffenden Flecks bzw. der betreffenden Flecken aus dem Zielsubstrat zu entfernen. Die Testbedingungen variieren je nach Art der verwendeten Waschgeräte und der Gebrauchsgewohnheiten des Benutzers. Manche Benutzer entscheiden sich für die Verwendung von äußerst heißem Wasser, andere wiederum verwenden bei Waschvorgängen warmes oder gar kaltes Wasser. Natürlich wird die katalytische Leistung des Bleichmittelkatalysators von solchen Überlegungen beeinflusst und die in voll formulierten Reinigungsmittel- und Bleichmittelzusammensetzungen verwendete Menge an Bleichmittelkatalysator kann entsprechend angepasst werden. Aus praktischen Gründen und nicht zur Begrenzung können die vorliegenden Zusammensetzungen und Verfahren angepasst werden, um eine Größenordnung von mindestens einem Teil pro zehn Millionen der aktiven Bleichkatalysatorarten in der wässrigen Waschflotte und vorzugsweise etwa 0,1 ppm bis etwa 200 ppm der Katalysatorarten in der Waschflotte vorzusehen. Um diesen Punkt weiter zu veranschaulichen: der Mangankatalysator in der Größenordnung von 3 Mikromol ist ab 40°C, pH 10 unter europäischen Bedingungen, unter Verwendung von Perborat und einer Bleichmittelvorstufe wirksam. Eine Steigerung der Konzentration um das 3-5-fache kann unter US-amerikanischen Bedingungen erforderlich sein, um die gleichen Ergebnisse zu erzielen.

#### Wasserlösliche Builderverbindung

**[0172]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten eine wasserlösliche Builderverbindung, die in Reinigungsmittelzusammensetzungen in der Regel in einer Konzentration von 1 Gew.-% bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 10 Gew.-% bis 60 Gew.-%, am meisten bevorzugt von 15 Gew.-% bis 40 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden ist.

**[0173]** Die Reinigungsmittelzusammensetzungen der Erfindung umfassen vorzugsweise phosphathaltiges Buildermaterial. Vorzugsweise in einer Konzentration von 0,5 Gew.-% bis 60 Gew.-%, mehr bevorzugt von 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, mehr bevorzugt von 8 Gew.-% bis 40 vorhanden.

**[0174]** Das phosphathaltige Buildermaterial umfasst vorzugsweise Tetranatriumpyrophosphat oder sogar mehr bevorzugt wasserfreies Natriumtripolyphosphat.

**[0175]** Geeignete wasserlösliche Builderverbindungen schließen die wasserlöslichen monomeren Polycarboxylate oder deren Säureformen, homo- oder copolymere Polycarbonsäuren oder deren Salze, in denen die Polycarbonsäure mindestens zwei Carboxylreste umfasst, die voneinander durch nicht mehr als zwei Kohlenstoffatome getrennt sind, Borate und Mischungen aller Vorstehenden ein.

**[0176]** Die Carboxylat- oder Polycarboxylatbuilder können monomeren oder oligomeren Typs sein, obgleich monomere Polycarboxylate aus Kosten- und Leistungsgründen im Allgemeinen bevorzugt sind.

**[0177]** Geeignete Carboxylate mit einer Carboxygruppe umfassen die wasserlöslichen Salze der Milchsäure, Glycolsäure und deren Etherderivate. Polycarboxylate mit zwei Carboxygruppen umfassen die wasserlöslichen Salze der Bernsteinsäure, Malonsäure, (Ethylendioxy)ketobuttersäure, Maleinsäure, Diglycolsäure, Weinsäure, Tartronsäure und Fumarsäure sowie die Ethercarboxylate und die Sulfinylcarboxylate. Polycarboxylate oder ihre Säuren, die drei Carboxygruppen enthalten, umfassen insbesondere wasserlösliche Citrate, Aconitate und Citraconate sowie Succinatderivate, wie die Carboxymethyloxysuccinate, die im britischen Patent Nr. 1,379,241 beschrieben sind, Lactoxysuccinate, die im britischen Patent Nr. 1,389,732 beschrieben sind, und Aminosuccinates, die in der niederländischen Anmeldung 7205873 beschrieben sind, und die Oxy-polycarboxylatmaterialien, wie 2-Oxa-1,1,3-propantricarboxylate, die im britischen Patent Nr. 1,387,447 beschrieben sind. Die am meisten bevorzugten Polycarbonsäure mit drei Carboxygruppen ist Zitronensäure, die vorzugsweise in einer Konzentration von 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, mehr bevorzugt von 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden ist.

**[0178]** Polycarboxylate, die vier Carboxygruppen enthalten, umfassen die im britischen Patent Nr. 1,261,829 offenbarten Oxydisuccinate, 1,1,2,2-Ethantetracarboxylate, 1,1,3,3-Propantetracarboxylate und 1,1,2,3-Propan-tetracarboxylate. Polycarboxylate mit Sulfosubstituenten umfassen die in den Britischen Patenten Nr. 1,398,421 und 1,398,422 und in US-Patent Nr. 3,936,448 offenbarten Sulfosuccinatderivate und die sulfonierten pyrolysierten Citrate, die im britischen Patent Nr. 1,439,000 beschrieben sind. Bevorzugte Polycarboxylate sind Hydroxycarboxylate mit bis zu drei Carboxygruppen pro Molekül, spezieller Citrate.

**[0179]** Die Stammsäuren der monomeren oder oligomeren Polycarboxylat-Maskierungsmittel oder Mischungen davon mit ihren Salzen, z. B. Zitronensäure oder Citrat-/Zitronensäuremischungen, werden ebenfalls als nützliche Builderkomponenten betrachtet.

**[0180]** Boratbuilder, sowie Builder mit boratbildenden Materialien, die unter Reinigungsmittelager- oder Waschbedingungen Borat erzeugen können, sind hierin geeignete wasserlösliche Builder.

**[0181]** Geeignete Beispiele wasserlöslicher Phosphatbuilder sind die Alkalimetalltriphosphate, Natrium-, Kalium- und Ammoniumpyrophosphat, Natrium- und Kalium- und Ammoniumpyrophosphat, Natrium- und Kaliumorthophosphat, Natriumpolymeta/phosphat, worin der Polymerisationsgrad im Bereich von 6 bis 21 liegt, und Salze der Phytinsäure.

#### Teilweise lösliche oder unlösliche Builderverbindung

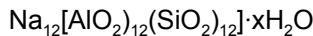
**[0182]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können eine teilweise lösliche oder unlösliche Builderverbindung enthalten, die in Reinigungsmittelzusammensetzungen üblicherweise in einer Konzentration von 0,5 Gew.-% bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, am meisten bevorzugt von 8 Gew.-% bis 40 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden ist.

**[0183]** Beispiele weitgehend wasserunlöslicher Builder umfassen die Natrium-Alumosilicate. Wie vorstehend erwähnt, kann es in einer Ausführungsform der Erfindung bevorzugt sein, dass nur geringe Mengen Alumosilicatbuilder vorhanden sind.

**[0184]** Geeignete Alumosilicatzeolithe haben die Einheitszellenformel  $\text{Na}_z[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_4)_y] \cdot \text{XH}_2\text{O}$ , wobei z und y mindestens 6 sind; das Molverhältnis von z zu y zwischen 1,0 und 0,5 liegt und x mindestens 5 ist, vorzugsweise zwischen 7,5 und 276, mehr bevorzugt zwischen 10 und 264. Die Alumosilicatmaterialien liegen in hydratisierter Form vor und sind vorzugsweise kristallin, wobei sie zwischen 10% und 28%, mehr bevorzugt zwischen 18% und 22% Wasser in gebundener Form enthalten.

**[0185]** Die Alumosilicat-Zeolithe können natürlich vorkommende Materialien sein, sind aber vorzugsweise synthetischen Ursprungs. Synthetische kristalline Alumosilicat-Ionen austauschmaterialien sind erhältlich unter der Bezeichnung Zeolith A, Zeolith B, Zeolith P, Zeolith X, Zeolith HS und Mischungen davon. Zeolith A hat die

Formel:



wobei x zwischen 20 und 30 ist, insbesondere 27. Zeolith X hat die Formel  $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 276\text{H}_2\text{O}$ .

**[0186]** Ein anderer bevorzugte Alumosilicatzolith ist der Builder Zeolith MAP.

**[0187]** Der Zeolith MAP kann in einer Konzentration von 1 Gew.-% bis 80 Gew.-%, mehr bevorzugt von 15 Gew.-% bis 40 Gew.-% der Zusammensetzungen vorhanden sein.

**[0188]** Zeolith MAP ist in EP 384070A (Unilever) beschrieben. Er ist als ein Alkalimetallalumosilicat des Typs Zeolith P mit einem Verhältnis von Silicium zu Aluminium von nicht mehr als 1,33, vorzugsweise innerhalb des Bereichs von 0,9 bis 1,33 und mehr bevorzugt innerhalb des Bereichs von 0,9 bis 1,2, beschrieben.

**[0189]** Von besonderem Interesse ist Zeolith MAP mit einem Verhältnis von Silicium zu Aluminium von nicht mehr als 1,15 und, spezieller, nicht mehr als 1,07.

**[0190]** Unter einem bevorzugten Gesichtspunkt hat der Reinigungsmittelbuilder Zeolith MAP eine Teilchengröße, als  $d_{50}$ -Wert ausgedrückt, von 1,0 bis 10,0 Mikrometer, mehr bevorzugt von 2,0 bis 7,0 Mikrometer, am meisten bevorzugt von 2,5 bis 5,0 Mikrometer.

**[0191]** Der  $d_{50}$ -Wert gibt an, dass 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als diese Figur. Die Teilchengröße kann insbesondere durch herkömmliche analytische Verfahren, wie mikroskopische Bestimmung mit einem Rasterelektronenmikroskop oder mithilfe eines Lasergranulometers bestimmt werden. Andere Verfahren zur Aufstellung des  $d_{50}$ -Wertes sind in EP 384070A offenbart.

#### Organische Polymerverbindung

**[0192]** Organische Polymerverbindungen sind bevorzugte zusätzliche Bestandteile der Zusammensetzungen hierin und sind vorzugsweise als Bestandteile beliebiger teilchenförmiger Bestandteile vorhanden, wo sie beispielsweise zum Verbinden des teilchenförmigen Bestandteils fungieren können. Mit organischer Polymerverbindung ist hierin im Wesentlichen jede polymere organische Verbindung gemeint, die üblicherweise als Dispergiermittel und Antiwiederablagerungs- und Schmutzschwebemittel in Reinigungsmittelzusammensetzung verwendet werden, einschließlich jeglicher hochmolekularer organischer Polymerverbindungen, die hierin als Tonflockungsmittel beschrieben werden, einschließlich erfindungsgemäßem quaternisierten ethoxylierten (Poly-)Amin-Lehmschmutzentrifunktions-/Antiwiederablagerungsmittel.

**[0193]** Die organische Polymerverbindung ist in den Reinigungsmittelzusammensetzungen der Erfindung üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-% vorhanden, mehr bevorzugt von 0,1 bis 15 Gew.-%, am meisten bevorzugt von 0,5 bis 10 Gew.-% der Zusammensetzungen.

**[0194]** Beispiele organischer Polymerverbindungen umfassen die wasserlöslichen, organischen, homo- oder copolymeren Polycarbonsäuren oder ihre Salze, bei denen die Polycarbonsäure mindestens zwei Carboxylreste umfasst, die voneinander durch nicht mehr als zwei Kohlenstoffatome getrennt sind. Polymere des letzteren Typs sind in GB-A-1,596,756 offenbart. Beispiele solcher Salze sind Polyacrylate mit MW 1000–5000 und ihre Copolymeren mit Maleinsäureanhydrid, wobei solche Copolymeren ein Molekulargewicht von 2000 bis 100.000, insbesondere 40.000 bis 80.000 aufweisen.

**[0195]** Die Polyaminoverbindungen sind hierin nützlich, einschließlich solcher, die aus Asparaginsäure abgeleitet sind, wie auch diejenigen, die in EP-A-305282, EP-A-305283 und EP-A-351629 offenbart sind.

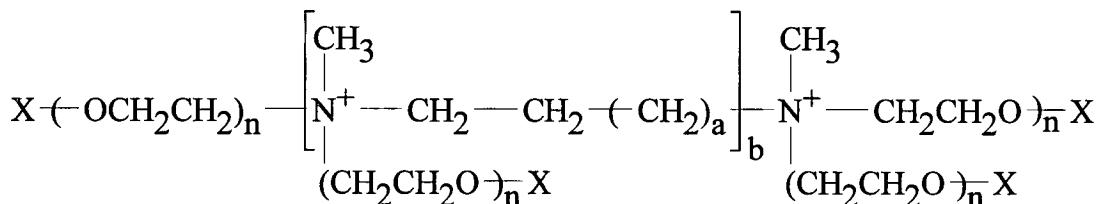
**[0196]** Terpolymere, die Monomereinheiten ausgewählt aus Maleinsäure, Acrylsäure, Polyasparaginsäure und Vinylalkohol enthält, besonders solche, die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 5.000 bis 10.000 haben, sind ebenfalls geeignet hierin.

**[0197]** Weitere organische Polymerverbindungen, die für die Eingliederung in die Reinigungsmittelzusammensetzungen hierin geeignet sind, umfassen Cellulosedervate, wie Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Hydroxyethylcellulose.

**[0198]** Weitere nützliche organische Polymerverbindungen sind die Polyethylenglycole, insbesondere die eines Molekulargewichts von 1000–10000, insbesondere von 2000 bis 8000 und am meisten bevorzugt etwa 4000.

**[0199]** Stark bevorzugte polymere Bestandteile hierin sind Baumwolle- und Nichtbaumwolle-Schmutzabweisepolymer gemäß US-Patent 4,968,451, Scheibel et al., und US-Patent 5,415,807, Gosselink et al., und insbesondere gemäß US Anmeldungsnr. 60/051517.

**[0200]** Eine andere organische Verbindung, die ein bevorzugtes Tondispersiermittel/Antiwiederablagerungsmittel zum diesbezüglichen Gebrauch ist, können die ethoxylierten kationischen Monoamine und Diamin folgender Formel sein:



worin X eine nichtionische Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl- oder -Hydroxylalkylester- oder -ethergruppen und Mischungen davon ist, a von 0 bis 20, vorzugsweise von 0 bis 4 (z. B. Ethylen, Propylen, Hexamethylen) ist, b 1 oder 0 ist; für kationische Monoamine (b = 0) n mindestens 16 ist, mit einem typischen Bereich von 20 bis 35; für kationische Diamine (b = 1) n mindestens ungefähr 12 ist, mit einem typischen Bereich von ungefähr 12 bis ungefähr 42.

**[0201]** Andere Dispersiermittel/Antiwiederablagerungsmittel zum diesbezüglichen Gebrauch sind in EP-B-011965 und US 4,659,802 und US 4,664,848 beschrieben.

#### Schaumunterdrückungssystem

**[0202]** Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelzusammensetzungen können, wenn sie für die Verwendung in Maschinen-Waschzusammensetzungen formuliert sind, vorzugsweise ein Schaumunterdrückungssystem umfassen, das in einer Konzentration von 0,01 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,02 Gew.-% bis 10 Gew.-%, am meisten bevorzugt von 0,05 Gew.-% bis 3 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden ist.

**[0203]** Geeignete Schaumunterdrückungssysteme zum diesbezüglichen Gebrauch können im Wesentlichen alle bekannten Schaum unterdrückenden Verbindungen umfassen, einschließlich beispielsweise Schaum unterdrückende Siliconverbindungen, Schaum unterdrückende 2-Alkyl- und Alkanolverbindungen.

**[0204]** „Schaum unterdrückende Verbindungen“ bezeichnen hierin jede beliebige Verbindung oder Mischungen von Verbindungen, die zum Unterdrücken der Schäumung oder Seifenlaugenbildung führt, die von einer Lösung der Reinigungsmittelzusammensetzung erzeugt wird, insbesondere beim Hin- und Herbewegen dieser Lösung.

**[0205]** Besonders bevorzugte Schaum unterdrückende Verbindungen zur Verwendung hierin sind Schaum unterdrückende Siliconverbindungen wie hierin definiert als beliebige Schaum unterdrückende Verbindung einschließlich einer Siliconkomponente. Solche siliconhaltigen, Schaum unterdrückenden Verbindungen enthalten üblicherweise auch eine Kieselsäurekomponente. Die Bezeichnung „Silicon“ wie hierin, wie auch allgemein innerhalb der Industrie, verwendet umfasst eine Vielzahl von Polymeren mit verhältnismäßig hohem Molekulargewicht, die Siloxaneinheiten und Hydrocarbylgruppe verschiedener Arten enthalten. Bevorzugte siliconhaltige, Schaum unterdrückende Verbindungen sind die Siloxane, insbesondere die Polydimethylsiloxane mit trimethylsilylhaltigen, endblockierenden Einheiten.

**[0206]** Andere geeignete, Schaum unterdrückende Verbindungen umfassen die Monocarboxylfettsäuren und lösliche Salze davon. Diese Materialien werden im US Patent 2,954,347, erteilt am 27. September 1960 an Wayne St. John. Die Monocarboxylfettsäuren und Salze davon verfügen für die Verwendung als Schaumunterdrücker üblicherweise über Hydrocarbylketten von 10 bis 24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Geeignete Salze schließen die Alkalimetallsalze, wie Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze, sowie Ammonium- und Alkanolammoniumsalze ein.

**[0207]** Andere geeignete, Schaum unterdrückende Verbindungen umfassen zum Beispiel Fettsäureester mit

hohem Molekulargewicht (z. B. Fettsäuretriglycerid), Fettsäureester aus einwertigen Alkoholen, aliphatische C<sub>18</sub>-C<sub>40</sub> Ketone (z. B. Stearone) N-alkylierte Aminotriazine wie Tri- bis Hexaalkylmelamine oder Di- bis Tetraalkyldiaminchlortriazine, die als Produkte aus Cyanurchlorid mit zwei oder drei Mol eines primären oder sekundären Amins gebildet werden, das 1 bis 24 Kohlenstoffatome, Propylenoxid, Bis-Stearinsäureamid und Mono-stearylalkalimetall-(z. B. Natrium, Kalium, Lithium)-phosphate und -phosphatester enthält.

**[0208]** Ein bevorzugtes Schaumunterdrückungssystem umfasst:

- (a) Schaum unterdrückende Verbindung, bevorzugt siliconhaltige Schaum unterdrückende Verbindung, am meisten bevorzugt eine siliconhaltige Schaum unterdrückende Verbindung, die in Kombination enthält:
  - (i) Polydimethylsiloxan, in einer Menge von 50 Gew.-% bis 99 Gew.-%, bevorzugt 75 Gew.-% bis 95 Gew.-% der siliconhaltigen, Schaumunterdrückenden Verbindung; und
  - (ii) Kieselsäure, in einer Menge von 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% der silicon-/kieselsäurehaltigen, Schaum unterdrückenden Verbindung; wobei die silicon-/kieselsäurehaltige, Schaum unterdrückende Verbindung in einer Menge von 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% eingegliedert ist;
- (b) eine Dispergiermittelverbindung, am meisten bevorzugt umfassend ein Siliconglycol-Kammcopolymer mit einem Polyoxyalkylengehalt von 72-78 Gew.-% und einem Ethylenoxid-/Propylenoxid-Verhältnis von 1:0,9 bis 1:1,1, in einer Menge von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%; ein besonders bevorzugtes Siliconglycol-Kammcopolymer dieser Art ist DCO544, im Handel erhältlich von DOW Corning unter dem Handelsnamen DCO544;
- (c) eine reaktionsträge Trägerflüssigkeitsverbindung, am meisten bevorzugt umfassend ein C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> ethoxyliertes Alkohol mit einem Ethoxylierungsgrad von 5 bis 50, bevorzugt 8 bis 15, in einer Menge von 5 Gew.-% bis 80 Gew.-%, bevorzugt 10 Gew.-% bis 70 Gew.-%;

**[0209]** Ein stark bevorzugtes partikelhaltiges, Schaum unterdrückendes System wird in EP-A-0210731 beschrieben und umfasst eine siliconhaltige, Schaum unterdrückende Verbindung und einen organischen Trägerstoff mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 50°C bis 85°C, wobei der organische Trägerstoff ein Monoester von Glycerin und einer Fettsäure mit einer Kohlenstoffkette, die 12 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist, umfasst. EP-A-0210721 offenbart weitere bevorzugte, partikelhaltige, Schaum unterdrückende Systeme, wobei der organische Trägerstoff eine Fettsäure oder ein Alkohol mit einer Kohlenstoffkette, die 12 bis 20 Kohlenstoffatome umfasst, oder eine Mischung davon ist, mit einer Schmelzpunkt von 45°C bis 80°C.

**[0210]** Andere stark bevorzugte Schaumunterdrückungssysteme umfassen Polydimethylsiloxan oder Mischungen von Silicon, wie Polydimethylsiloxan, Alumosilicat, und Polycarboxylpolymere, wie Copolymeren von Lain- und Acrylsäure.

#### Polymere Farbstoffübertragungshemmer

**[0211]** Die Zusammensetzung hierin können außerdem 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% polymere, farbstoffübertragungshemmende Mittel umfassen.

**[0212]** Die polymeren Farbstoffübertragungshemmener sind vorzugsweise aus Polyamin-N-oxidpolymeren, Copolymeren von N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylimidazol, Polyvinylpyrrolidonpolymeren oder Kombinationen davon ausgewählt, wobei diese Polymere vernetzte Polymere sein können.

#### Polymeres Schmutzabweisemittel

**[0213]** Polymere Schmutzabweisepolymeren, nachstehend „SRA“ genannt, können wahlweise in den vorliegenden Zusammensetzungen eingesetzt werden. Falls verwendet, umfassen SRAs im allgemeinen 0,01 Gew.-% bis 10,0 Gew.-%, typischerweise 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 3,0 Gew.-% der Zusammensetzung.

**[0214]** Bevorzugte SRAs besitzen typischerweise hydrophile Abschnitte, um die Oberfläche von hydrophoben Fasern, wie Polyester und Nylon, zu hydrophilieren, und hydrophobe Abschnitte, um sich auf hydrophoben Fasern abzuscheiden und bis zum Ende der Wasch- und Spülzyklen haften zu bleiben, wodurch sie als Anker für die hydrophilen Abschnitte dienen. Auf diese Weise wird ermöglicht, dass Flecken, die im Anschluss an die Behandlung mit dem SRA auftreten, in späteren Waschprozessen leichter ausgespült werden können.

**[0215]** Bevorzugte SRAs schließen oligomere Terephthalatester ein, die typischerweise durch Verfahren hergestellt werden, die mindestens eine Umesterung/Oligomerisierung, oftmals mit einem Metallkatalysator, wie

einem Titan(IV)-alkoxid, einschließen. Derartige Ester können unter Benutzung zusätzlicher Monomere hergestellt werden, die in der Lage sind, über eine, zwei, drei, vier oder mehr Positionen in die Esterstruktur eingebaut zu werden, ohne natürlich eine dichtvernetzte Gesamtstruktur zu bilden.

**[0216]** Geeignete SRAs schließen ein sulfonierte Produkt eines im wesentlichen linearen Esteroligomers ein, das aus einem oligomeren Estergrundgerüst aus wiederkehrenden Terephthaloyl- und Oxyalkylenoxy-Einheiten und von Allyl abgeleiteten, sulfonierten, Endgruppen besteht, die kovalent an das Grundgerüst gebunden sind, wie z. B. in US-Patent 4,968,451, 6. November 1990 an J. J. Scheibel und E. P. Gosselink, beschrieben. Derartige Esteroligomere können hergestellt werden durch: (a) Ethoxylieren von Allylalkohol, (b) Umsetzen des Produkts aus (a) mit Dimethylterephthalat („DMT“) und 1,2-Propylenglycol („PG“) in einem zweistufigen Umesterungs-/Oligomerisierungs-Verfahren, und (c) Umsetzen des Produkts aus (b) mit Natriummetabisulfit in Wasser. Andere SRAs schließen die nichtionischen, endverkappten 1,2-Propylen-/Polyoxyethylenterephthalatpolyester aus US-Patent 4,711,730, 8. Dezember 1987 an Gosselink et al., ein, zum Beispiel solche, die durch Umesterung/Oligomerisierung von Poly(ethylenglycol)methylether, DMT, PG und Poly(ethylenglycol) („PEG“) hergestellt werden. Andere Beispiele für SRAs umfassen: die teilweise und vollständig anionisch endverkappten oligomeren Ester aus US-Patent 4,721,580, 26. Januar 1988 an Gosselink, wie Oligomere von Ethylenglycol („EG“), PG, DMT und Na-3,6-Dioxa-8-hydroxyoctansulfonat, die nichtionisch verkappten Block-polyester-Oligomererverbindungen aus US-Patent 4,702,857,27. Oktober 1987 an Gosselink, zum Beispiel hergestellt aus DMT, mit Methyl (Me) verkapptem PEG und EG und/oder PG oder einer Kombination aus DMT, EG und/oder PG, Me-verkapptem PEG und Na-Dimethyl-5-sulfoisophthalat, und die anionischen, insbesondere Sulfoaroyl, endverkappten Terephthalatester aus US-Patent 4,877,896,31. Oktober 1989 an Maldonado, Gosselink et al., wobei letztere typisch für SRAs sind, die sowohl in Wäschewasch- als auch in Gewebepflegeprodukten nützlich sind; wobei ein Beispiel hierfür eine Esterzusammensetzung ist, die aus dem m-Sulfo-benzoësäure-Mononatriumsalz, PG und DMT hergestellt wird, die wahlweise, jedoch vorzugsweise, außerdem zugegebenes PEG, zum Beispiel PEG 3400, umfasst.

**[0217]** SRAs umfassen ebenfalls: einfache Copolymerblöcke aus Ethylenterephthalat oder Propylenterephthalat mit Polyethylenoxid oder Polypropylenoxidterephthalat, siehe US-Patent 3,959,230 an Hays, 25. Mai 1976, und US-Patent 3,893,929 an Basadur, 8. Juli 1975, Cellulosederivate, wie die Hydroxyetherzellulosepolymere, erhältlich als METHOCEL von Dow, die C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcellulosen und C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylcellulosen, siehe US-Patent 4,000,093, 28. Dezember 1976 an Nicol et al., und die Methylcelluloseether mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad (Methyl) pro Anhydroglucoseeinheit von etwa 1,6 bis etwa 2,3 und einer Lösungsviskosität von etwa 0,08 (80) bis etwa 0,12 (120 cP), gemessen bei 20°C als eine 2%ige wässrige Lösung. Solche Materialien sind als METOLOSE SM100 und METOLOSE SM200 erhältlich, welche die Handelsbezeichnungen von Methylcelluloseether sind, die von Shin-Etsu Kagaku Kogyo KK hergestellt werden.

**[0218]** Zusätzliche SRA-Klassen umfassen: (I) nichtionische Terephthalate unter Benutzung von Diisocyanat-Kupplungsmitteln zur Verknüpfung polymerer Esterstrukturen, siehe US-Patent 4,201,824, Violland et al., und US-Patent 4,240,918, Lagasse et al., und (II) SRAs mit Carboxylatendgruppen, die durch Zugabe von Trimellithsäureanhydrid zu bekannten SRAs hergestellt werden, um Hydroxylendgruppen in Trimellitester umzuwandeln. Bei richtiger Auswahl des Katalysators bildet das Trimellithsäureanhydrid Bindungen mit den Endgruppen des Polymers über einen Ester der isolierten Carbonsäure des Trimellithsäureanhydrids, und nicht durch Öffnen der Anhydridbindung. Als Ausgangsmaterialien können entweder nichtionische oder anionische SRAs benutzt werden, sofern sie veresterbare Hydroxylendgruppen aufweisen. Siehe US-Patent 4,525,524, Tung et al. Andere Klassen umfassen: (III) anionische terephthalatbasierte SRAs der urethanverknüpften Variante, siehe US-Patent 4,201,824, Violland et al.;

#### Andere fakultative Bestandteile

**[0219]** Andere fakultative Bestandteile, die sich zur Aufnahme in die Zusammensetzungen der Erfindung eignen, umfassen Farbstoffe und Füllsalze, wobei Natriumsulfat ein bevorzugtes Füllsalz ist.

**[0220]** Stark bevorzugte Zusammensetzungen enthalten von ungefähr 2 Gew.-% bis ungefähr 10 Gew.-% eine organische Säure, vorzugsweise Zitronensäure. Ebenfalls können, vorzugsweise mit einem Carbonatsalz kombiniert, geringere Mengen (z. B. weniger als ungefähr 20 Gew.-%) Neutralisationsmittel, Puffersubstanzen, Phaseregulierer, hydrotrope Stoffe, Enzymstabilisierungsmittel, Polysäuren, Schaumregulierer, Trübungsmitel, Antioxidationsmittel, Bacterizide und Farbstoffe, wie die in US-Patent 4,285,841, an Barrat et al., erteilt am 25. August 1981 (durch Bezugnahme hierin eingeschlossen) beschriebenen, vorhanden sein.

## Form der Zusammensetzungen

**[0221]** Die Zusammensetzung der Erfindung kann durch eine Vielzahl von Verfahren hergestellt werden, einschließlich Trockenmischung, Agglomeration, Komprimierung oder Sprühtrocknung der verschiedenen in dem Reinigungsmittelbestandteil enthaltenen Verbindungen, oder Mischungen dieser Verfahren.

**[0222]** Die Zusammensetzungen hierin können eine Vielzahl physikalischer Formen annehmen, einschließlich flüssiger, aber vorzugsweise fester Formen, wie Tabletten-, Flocken-, Pastillen- und Stückform und vorzugsweise granulöse Formen.

**[0223]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch in oder in Kombination mit Bleichmittelzusatzzusammensetzungen, die zum Beispiel Chlorbleichmittel umfassen, verwendet werden.

## Chlorbasiertes Bleichmittel

**[0224]** Die Reinigungsmittelzusammensetzungen können als zusätzlichen Bestandteil ein Bleichmittel auf der Grundlage von Chlor einschließen. Da die Reinigungsmittelzusammensetzungen der Erfindung jedoch fest sind, sind die meisten chlorbasierten Bleichmittel für diese Reinigungsmittelzusammensetzungen nicht geeignet, und nur granulöse oder pulverförmige chlorbasierte Bleichmittel sind geeignet.

**[0225]** Als Alternative können die Reinigungsmittelzusammensetzungen so formuliert werden, dass sie mit chlorbasiertem Bleichmittel verträglich sind, wodurch gewährleistet wird, dass ein chlorbasiertes Bleichmittel von dem Benutzer am Beginn oder während des Waschvorgangs zu der Reinigungsmittelzusammensetzung zugegeben werden kann.

**[0226]** Das chlorbasierte Bleichmittel ist derart gestaltet, dass in wässriger Lösung eine Hypochloritart gebildet wird. Das Hypochloriton wird chemisch durch die Formel  $\text{OCl}^-$  dargestellt.

**[0227]** Diese Bleichmittel, die in wässriger Lösung eine Hypochloridart ergeben, umfassen Alkalimetall- und Erdalkalimetallhypochlorite, Hypochloritadditionsprodukte, Chloramine, Chloramine, Chloramide und Chlorimide. Spezielle Beispiele für Verbindungen dieser Art umfassen Natriumhypochlorit, Kaliumhypochlorit, einbasisches Calciumhypochlorit, zweibasisches Magnesiumhypochlorit, chloriertes Trinatriumphosphatdodecahydrat, Kaliumdichlorisocyanurat, Natriumdichlorisocyanurat, Natriumdichlorisocyanuratdihydrat, Trichlorcyanursäure, 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin, N-Chlorsulfamid, Chloramin T, Dichloramin T, Chloramin B und Dichloramin B. Ein bevorzugtes Bleichmittel zum Gebrauch in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung ist Natriumhypochlorit, Kaliumhypochlorit oder eine Mischung davon. Ein bevorzugtes chlorbasiertes Bleichmittel kann Triclosan (Handelsname) sein.

**[0228]** Die meisten der vorstehend beschriebenen, Hypochlorit ergebenden Bleichmittel sind in fester oder konzentrierter Form erhältlich und werden während der Herstellung der Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung in Wasser gelöst. Einige der vorstehenden Materialien sind als wässrige Lösungen erhältlich.

## Wäschewaschverfahren

**[0229]** Waschverfahren für Waschmaschinen umfassen üblicherweise die Behandlung beschmutzter Wäsche mit einer wässrigen Waschflüssigkeit, in der eine wirksame Menge einer erfindungsgemäßen Maschinen-Wäsche-Reinigungsmittelzusammensetzung aufgelöst oder dispergiert wurde. Die wirksame Menge der Reinigungsmittelzusammensetzung bezeichnet 10 g bis 300 g des aufgelösten oder dispergierten Produkts in einer Waschlösung eines Volumens von 5 bis 65 l, wie die üblichen Produktdosierungs- und Waschlösungsvolumen, die normalerweise bei konventionellen Maschinen-Wäschewaschverfahren angewendet werden. Bevorzugte Waschmaschinen können die Maschinen mit sogenannter niedriger Füllmenge sein.

**[0230]** In einem bevorzugten Gebrauchsaspekt wird die Zusammensetzung so formuliert, dass sie zur Reinigung harter Oberflächen oder zur Handwäsche geeignet ist. Unter einem anderen bevorzugten Gesichtspunkt ist die Reinigungsmittelzusammensetzung eine Vorbehandlungs- oder Einweichzusammensetzung, die zum Vorbehandeln oder Einweichen verschmutzter oder befleckter Stoffe verwendet wird.

In den Beispielen der granulösen Reinigungsmittelzusammensetzungen verwendete Abkürzungen

**[0231]** In den Reinigungsmittelzusammensetzungen haben die abgekürzten Komponentenkennungen fol-

gende Bedeutungen:

LAS:	Lineares C11-13-Natriumalkylbenzolsulfonat
TAS:	Natriumtaulgalkylsulfat
CxyAS:	C1x-C1y-Natriumalkylsulfat
C46SAS:	Sekundäres C14-C16-(2,3)-Alkylsulfat
CxyEzS:	C1x-C1y-Natriumalkylsulfat, kondensiert mit z Mol Ethylenoxid
CxyEz:	Vorwiegend linearer primärer C1x-C1y-Alkohol, kondensiert mit durchschnittlich z Mol Ethylenoxid
QAS:	R2-N+(CH3)2(C2H4OH) mit R2 = C12-C14
QAS 1:	R2-N+(CH3)2(C2H4OH) mit R2 = C8-C11
APA:	C8-C10-Amidopropyldimethylamin
Seife:	Lineares Natriumalkylcarboxylat, abgeleitet von einer 80/20-Mischung aus Talg und Kokosfettsäuren
STS:	Natriumtoluolsulfonat
CFAA:	C12-C14-(Kokos-)Alkyl-N-methylglucamid
TFAA:	C16-C18-Alkyl-N-methylglucamid
TPKFA:	Getoppte C12-C14-Ganzschnitt-Fettsäuren
STPP:	Wasserfreies Natriumtripolyphosphat
TSPP:	Tetranatriumpyrophosphat
Zeolith A:	Hydratisiertes Natriumalumosilikat der Formel Na12(A102SiO2)12-27H2O mit einer primären Teilchengröße im Bereich von 0,1 bis 10 Mikrometer (Gewicht auf wasserfreier Basis ausgedrückt)
NaSKS-6:	Kristallines Schichtsilicat der Formel d-Na2Si2O5
Zitronensäure	Wasserfreie Zitronensäure
Borat:	Natriumborat
Carbonat	Wasserfreies Natriumcarbonat mit einer Partikelgröße zwischen 200 µm und 900 µm
Bicarbonat:	Wasserfreies Natriumbicarbonat mit einer Partikelgrößenverteilung zwischen 400 µm und 1200 µm
Silicat:	Amorphes Natriumsilicat (SiO2:Na2O = 2,0:1)
Sulfat:	Wasserfreies Natriumsulfat
Mg-Sulfat:	Wasserfreies Magnesiumsulfat
Citrat	Trinatriumcitratdihydrat einer Aktivität von 86,4% mit einer Partikelgrößenverteilung zwischen 425 µm und 850 µm
MA/AA:	Copolymer von 1:4 Malein-/Acrylsäure, durchschnittliches Molekulargewicht ungefähr 70.000
MA/AA (1):	Copolymer von 4:6 Malein-/Acrylsäure, durchschnittliches Molekulargewicht ungefähr 10.000
AA:	Natriumpolyacrylat-Polymer mit durchschnittlichem Molekulargewicht von 4.500
CMC:	Natriumcarboxymethylcellulose
Celluloseether:	Methylzelluloseether mit einem Polymerisationsgrad von 650, erhältlich von Shin Etsu Chemicals
Protease:	Proteolytisches Enzym, das 3,3 Gew.-% an aktivem Enzym aufweist, vertrieben durch NOVO Industries A/S unter dem Markennamen Savinase
Protease I:	Proteolytisches Enzym, das 4 Gew.-% an aktivem Enzym aufweist, wie in WO 95/10591 beschrieben, vertrieben durch Genencor Int. Inc.
Alcalase:	Proteolytisches Enzym, das 5,3 Gew.-% an aktivem Enzym aufweist, vertrieben durch NOVO Industries A/S
Cellulase:	Cellulytisches Enzym, das 0,23 Gew.-% an aktivem Enzym aufweist, vertrieben durch NOVO Industries A/S unter dem Markennamen Carezyme
Amylase:	Amyloytisches Enzym, das 1,6 Gew.-% an aktivem Enzym aufweist, vertrieben durch NOVO Industries A/S unter dem Markennamen Termamyl 120T
Lipase:	Lipolytisches Enzym, das 2,0 Gew.-% an aktivem Enzym aufweist, vertrieben durch NOVO Industries A/S unter dem Markennamen Lipolase
Lipase (1):	Lipolytisches Enzym, das 2,0 Gew.-% an aktivem Enzym aufweist, vertrieben durch NOVO Industries A/S unter dem Markennamen Lipolase Ultra
Endolase:	Endoglucanase-Enzym, das 1,5 Gew.-% an aktivem Enzym aufweist, vertrieben durch NOVO Industries A/S

PB4:	Teilchen, das Natriumperborattetrahydrat der nominalen Formel NaBO <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O enthält, wobei die Teilchen eine massegemittelte Teilchengröße von 950 Mikrometer aufweisen, wobei 85% der Teilchen eine Teilchengröße von 850 Mikrometer bis 950 Mikrometer aufweisen
PB1:	Teilchen, das wasserfreies Natriumperboratbleichmittel der nominalen Formel NaBO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> enthält, wobei die Teilchen eine massegemittelte Teilchengröße von 800 Mikrometer aufweisen, wobei 85% der Teilchen eine Teilchengröße von 750 Mikrometer bis 950 Mikrometer aufweisen
Percarbonat:	Teilchen, das Natriumpercarbonat der nominalen Formel 2Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> enthält, wobei die Teilchen eine massegemittelte Teilchengröße von 850 Mikrometer aufweisen, wobei 5% oder weniger eine Teilchengröße von weniger als 600 Mikrometer aufweisen und 2% oder weniger eine Teilchengröße von mehr als 1180 Mikrometer aufweisen
NOBS:	Teilchen, das Nonanoyloxybenzolsulfonat in der Form des Natriumsalzes umfasst, wobei die Teilchen eine massegemittelte Teilchengröße vom 750 Mikrometer bis 900 Mikrometer aufweisen
NAC-OBS:	Teilchen, das (6-Nonamidocaproyl)oxybenzolsulfonat umfasst, wobei die Teilchen eine massegemittelte Teilchengröße von 825 Mikrometer bis 875 Mikrometer aufweisen
TAED I:	Teilchen, das Tetraacetylethylendiamin enthält, wobei die Teilchen eine massegemittelte Teilchengröße von 700 Mikrometer bis 1000 Mikrometer aufweisen
DTPA:	Diethylentriamin-pentaessigsäure
DTPMP:	Diethylentriamin-penta(methylenphosphonat), vermarktet von Monsanto unter dem Markennamen Dequest 2060
Photoaktiviertes:	Sulfoniertes Zinkphthalocyanin, verkapselt in dextrinlöslichem Polymer von Bleichmittel (1)
Photoaktiviertes:	Sulfoniertes Aluminophthalocyanin, verkapselt in dextrinlöslichem Polymer von Bleichmittel (2)
Aufheller 1:	Dinatrium-4,4'-bis(2-sulphostyryl)biphenyl
Aufheller 2:	Dinatrium-4,4'-bis(4-anilino-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl)amino)stilben-2:2'-disulfonat
EDDS:	Ethyldiamin-N,N'-dibernsteinsäure-(S,S)-Isomer in der Form seines Natriumsalzes.
HEDP:	1,1-Hydroxyethandiphosphonsäure
PEGx:	Polyethylenglycol mit einem Molekulargewicht von x (typischerweise 4.000)
PEO:	Polyethylenoxid mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 50.000
TEPAE:	Tetraethylenpentaaminethoxylat
PVI:	Polyvinylimidosol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 20.000
PVP:	Polyvinylpyrrolidon-Polymer mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 60.000
PVNO:	Polyvinylpyridin-N-oxid-Polymer mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 50.000
PVPVI:	Copolymer von Polyvinylpyrrolidon und Vinylimidazol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 20.000
QEA:	Bis((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub> )(CH <sub>3</sub> )-N+-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> -N+-(CH <sub>3</sub> ) bis((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O)-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)) <sub>n</sub> , worin n = von 20 bis 30
SRP 1:	Anionisch endverkappte Polyester
SRP 2:	Diethoxyliertes kurzes Poly(1,2-propylenterephthalat)-Blockpolymer
PEI:	Polyethylenimin mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1800 und einem durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 7 Ethylenoxy-Resten pro Stickstoff
Silicon-Antischaummittel:	Polydimethylsiloxan-Schaumregulierungsmittel mit Siloxanoxyalkylen-Copolymer als Dispergiermittel, mit einem Verhältnis des Schaumregulierungsmittels zu dem Dispergiermittel von 10:1 bis 100:1.
Trübungsmittel:	Wasserhaltige Monostyrol-Latex-Mischung, vertrieben durch BASF Aktiengesellschaft unter dem Markennamen Lytron 621
Wachs:	Paraffinwachs

**[0232]** In den folgenden Beispielen sind alle Konzentrationen in Gewichtsprozent der Zusammensetzung angegeben:

Tabelle I

**[0233]** Die folgenden Zusammensetzungen sind erfindungsgemäß.

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>	<b>I</b>
<u>Sprühgetrocknete Granalien</u>									
LAS	10,0	10,0	15,0	5,0	5,0	10,0	-	-	-
TAS	-	1,0	-				-	-	-
MBAS	-	-		5,0	5,0		-	-	-
C <sub>45</sub> AS	-	-	1,0		2,0	2,0	-	-	-
C <sub>45</sub> AE <sub>3</sub> S	-	-		1,0			-	-	-
QAS			1,0	1,0			-	-	-
DTPA, HEDP und/oder EDDS	0,3	0,3	0,5	0,3			-	-	-
MgSO <sub>4</sub>	0,5	0,5	0,1	-			-	-	-
Natriumcitrat	-	-	-	3,0	5,0		-	-	-
Natriumcarbonat	10,0	7,0	15,0			10,0	-	-	-
Natriumsulfat	5,0	5,0	-	-	5,0	3,0	-	-	-
Natriumsilicat 1.6R	-	-	-	-	2,0		-	-	-
Zeolith A	16,0	18,0	20,0	20,0	-	-	-	-	-
SKS-6	-	-	-	3,0	5,0	-	-	-	-

MA/AA oder AA	1,0	2,0	11,0	-	-	2,0	-	-	-
PEG 4000	-	2,0	-	1,0	-	1,0	-	-	-
QEA	1,0	-	-	-	1,0	-	-	-	-
Aufheller	0,05	0,05	0,05	-	0,05	-	-	-	-
Siliconöl	0,01	0,01	0,01	-	-	0,01	-	-	-
<u>Agglomerat</u>									
LAS			-	-	-	-	2,0	2,0	-
MBAS			-	-	-	-	-	-	1,0
C <sub>45</sub> AS			-	-	-	-	2,0	-	-
AE <sub>3</sub>			-	-	-	-	-	1,0	0,5
Carbonat			-	-	4,0	1,0	1,0	1,0	-
Natriumcitrat			-	-	-	-	-	-	5,0
CFAA					-	-	-	-	-
Zitronensäure			-	-	-	4,0	-	1,0	1,0
QEA			-	-	-	2,0	2,0	1,0	-
SRP			-	-	-	1,0	1,0	0,2	-
Zeolith A			-	-	-	15,0	26,0	15,0	16,0
Natriumsilicat			-	-	-	-	-	-	-
PEG	-	-	-	-	-	-	4,0	-	-
<u>Builderagglomerate</u>									
SKS-6	6,0	-	-	-	6,0	3,0	-	7,0	10,0
LAS	4,0	5,0	-	-	5,0	3,0	-	10,0	12,0
<u>Teilchenförmige Trocken-</u> <u>zusatzbestandteile</u>									
Maleinsäure/ Carbonat/ Bi-carbonat	8,0	10,0	10,0	4,0	-	8,0	2,0	2,0	4,0
(40:20:40)									
QEA	-	-	-	0,2	0,5	-	-	-	-

NACAOBS	3,0	-	-	4,5	-	-	-	2,5	-
NOBS	1,0	3,0	3,0	-	-	-	-	-	5,0
TAED I	2,5	-	-	1,5	2,5	6,5	-	1,5	-
MBAS	-	-	-	8,0	-	-	8,0	-	4,0
LAS (Flocke)	10,0	10,0	-	-	-	-	-	8,0	-
<hr/>									
<u>Sprühmittel</u>									
Aufheller	0,2	0,2	0,3	0,1	0,2	0,1	-	0,6	0,3
Farbstoff	-	-	-	0,3	0,05	0,1	-	-	-
AE7	-	-	-	-	-	0,5	-	0,7	-
Duftstoff	1,0	0,5	1,1	0,8	0,3	0,5	0,3	0,5	-
<hr/>									
<u>Trockenzusatz</u>									
Citrat	-	-	20,0	4,0	-	5,0	15,0	-	5,0
Percarbonat	15,0	3,0	6,0	10,0	-	-	24,0	18,0	5,0
Perborat	-	-	-	-	6,0	18,0	-	-	-
Photobleichmittel	0,02	0,02	0,02	0,1	0,05	-	0,3	-	0,03
Enzyme (Cellulase, Amylase, Protease, Lipase)	1,3	0,3	0,5	0,5	0,8	2,0	0,5	0,16	0,2
Carbonat	0,0	10,0	-	-	-	5,0	8,0	10,0	5,0
Duftstoff (verkapselt)	-	0,5	0,5	-	0,3	-	0,2	-	-
Schaumunterdrücker	1,0	0,6	0,3	-	0,10	0,5	1,0	0,3	1,2
Seife	0,5	0,2	0,3	3,0	0,5	-	-	0,3	-
Zitronensäure	-	-	-	6,0	6,0	-	-	-	5,0
Gefärbtes Carbonat (blau, grün)	0,5	0,5	1,0	2,0	-	0,5	0,5	0,5	1,0
SKS-6	-	-	-	4,0	-	-	-	6,0	-
Füllmittel bis 100 %									

Tabelle II

**[0234]** Die folgenden Zusammensetzungen sind erfindungsgemäß.

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>	<b>I</b>
<u>Sprühgetrocknete Granalien</u>									
LAS	10,0	10,0	16,0	5,0	5,0	10,0	-	-	-
TAS	-	1,0	-				-	-	-
MBAS	-	-	-	5,0	5,0		-	-	-
C <sub>45</sub> AS	-	-	1,0		2,0	2,0	-	-	-
C <sub>45</sub> AE <sub>3</sub> S	-	-	-	1,0			-	-	-
QAS	-	-	1,0	1,0			-	-	-
DTPA, HEDP und/oder EDDS	0,3	0,3	0,3	0,3			-	-	-
MgSO <sub>4</sub>	0,5	0,4	0,1	-			-	-	-
Natriumcitrat	10,0	12,0	17,0	3,0	5,0		-	-	-
Natriumcarbonat	15,0	8,0	15,0			10,0	-	-	-
Natriumsulfat	5,0	5,0	-	-	5,0	3,0	-	-	-
Natriumsilicat 1.6R	-	-	-	-	2,0		-	-	-
Zeolith A	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-
SKS-6	-	-	-	3,0	5,0	-	-	-	-
MA/AA oder AA	1,0	2,0	10,0	-	-	2,0	-	-	-
PEG 4000	-	2,0	-	1,0	-	1,0	-	-	-
QEA	1,0	-	-	-	1,0	-	-	-	-
Aufheller	0,05	0,05	0,05	-	0,05	-	-	-	-
Siliconöl	0,01	0,01	0,01	-	-	0,01	-	-	-
<u>Agglomerat</u>									
LAS	-	-	-	-	-	-	2,0	2,0	-
MBAS	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0
C <sub>45</sub> AS	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-
AE <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	1,0	0,5

Carbonat	-	-	-	-	4,0	1,0	1,0	1,0	-
Natriumcitrat	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0
CFAA	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zitronensäure	-	-	-	-	-	4,0	-	1,0	1,0
QEA	-	-	-	-	-	2,0	2,0	1,0	-
SRP	-	-	-	-	-	1,0	1,0	0,2	-
Zeolith A	-	-	-	-	-	15,0	26,0	15,0	16,0
Natriumsilicat	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEG	-	-	-	-	-	-	4,0	-	-
TAED II							3,0		1,5
<u>Builderagglomerat</u>									
SKS-6	6,0	5,0	-	-	6,0	3,0	-	7,0	10,0
LAS	4,0	5,0	-	-	5,0	3,0	-	10,0	12,0
<u>Teilchenförmige Trocken-zusatzbestandteile</u>									
Maleinsäure/Carbonat/Bi-carbonat (40:20:40)	8,0	10,0	4,0	4,0	-	8,0	2,0	2,0	4,0
QEA	-	-	-	0,2	0,5	-	-	-	-
NACAOBS	3,0	-	-	1,5	-	-	-	5,5	-
NOBS/ LOBS/ DOBS	-	3,0	3,0	-	-	-	-	-	5,0
TAED I	2,5	-	-	1,5	2,5	6,5	-	1,5	-
MBAS	-	-	-	8,0	-	-	8,0	-	4,0
LAS (Flocke)	-	-	-	-	-	-	-	8,0	-
<u>Sprühmittel</u>									
Aufheller	0,2	0,2	0,3	0,1	0,2	0,1	-	0,6	-
Farbstoff	-	-	-	0,3	0,05	0,1	-	-	-
AE7	-	-	-	-	-	0,5	-	0,7	-
Duftstoff	-	-	-	0,8	-	0,5	0,8	0,5	1,0

Trockenzusatz									
Citrat	4,0	-	3,0	4,0	-	5,0	15,0	-	5,0
Percarbonat	15,0	3,0	6,0	10,0	-	-	12,0	18,0	5,0
Perborat	-	-	-	-	6,0	18,0	-	-	-
Photobleichmittel	0,02	0,02	0,02	0,1	0,05	-	0,3	-	0,03
Enzyme (Cellulase, Amylase, Protease, Lipase)	1,5	0,3	0,5	0,5	0,8	2,0	0,5	0,16	0,2
Carbonat	-	-	-	-	-	5,0	8,0	10,0	5,0
Duftstoff (verkapselt)	0,6	0,5	0,5	-	0,3	0,5	0,2	0,1	0,6
Schaumunterdrücker	1,0	0,6	0,3	-	0,10	0,5	1,0	0,3	1,2
Seife	0,5	0,2	0,3	3,0	0,5	-	-	0,3	-
Zitronensäure	-	-	-	6,0	6,0	-	-	-	5,0
Gefärbtes Carbonat (blau, grün)	0,5	0,5	?	2,0	-	0,5	0,5	0,5	1,0
SKS-6	-	-	-	4,0	-	-	-	6,0	-
Füllmittel bis 100 %									

Tabelle III

**[0235]** Die Folgenden sind erfindungsgemäße bleichmittelhaltige Reinigungsmittelformulierungen mit hoher Dichte:

	A	B	C
Geblasenes Pulver			
Zeolith A	-	-	15,0
Natriumsulfat	0,0	5,0	0,0
LAS	3,0	-	3,0
C45AS	3,0	2,0	4,0
QAS	-	-	1,5
DTPMP	0,4	0,4	0,4

CMC	0,4	0,4	0,4
MA/AA	4,0	2,0	2,0
TAED II	-	-	3,0
Agglomerate			
QAS	1,0	-	-
LAS	-	11,0	7,0
TAS	2,0	2,0	1,0
Silicat	3,0	-	4,0
Zeolith A	8,0	8,0	8,0
Carbonat	8,0	8,0	4,0
Agglomerat			
NaSKS-6 (I) oder (II)	15,0	12,0	5,0
LAS	8,0	7,0	4,0
AS	5,0	-	-
Sprühmittel			
Duftstoff	0,3	0,3	0,3
C25E3	2,0	-	2,0
Aufheller	0,1	0,4	
Photobleichmittel	0,03	0,05	-
Trockenzusätze			
QEA	1,0	0,5	0,5
Zitronensäure / Citrat	5,0	-	2,0
Bicarbonat	-	3,0	-
Carbonat	8,0	15,0	10,0
NAC-OBS	6,0	-	5,0
Mangankatalysator	-	-	0,3
TAED I		3,0	-
NOBS	-	2,0	-

Percarbonat	14,0	7,0	10,0
Polyethylenoxid mit MW von 5.000.000	-	-	0,2
Bentonitton	-	-	10,0
Zitronensäure	-	-	0,5
Protease	1,0	1,0	1,0
Lipase	0,4	0,4	0,4
Amylase	0,6	0,6	0,6
Cellulase	0,6	0,6	0,6
Silicon-Antischaummittel	5,0	5,0	5,0
Trockenzusätze			
Natriumsulfat	0,0	3,0	0,0
Rest (Feuchtigkeit und Sonstiges)	100,0	100,0	100,0
Dichte (g/l)	850	850	850

#### Patentansprüche

1. Feste Reinigungsmittelzusammensetzung, umfassend einen bleichmittelempfindlichen Bestandteil, eine Wasserstoffperoxidquelle und einen oder mehrere Bleichaktivatoren, worin die Wasserstoffperoxidquelle in einem teilchenförmigen Bestandteil mit einer massegemittelten Teilchengröße von 700 Mikrometer bis 1100 Mikrometer, vorzugsweise von 700 Mikrometer bis 1000 Mikrometer vorhanden ist, wobei mindestens 80 Gew.-% des teilchenförmigen Bestandteils, der die Wasserstoffperoxidquelle umfasst, eine Teilchengröße, die 60% bis 140% der massegemittelten Teilchengröße, vorzugsweise zwischen 70% bis 130% der massegemittelten Teilchengröße ist, aufweist, und worin mindestens einer der Bleichaktivatoren in einem teilchenförmigen Bestandteil mit einer massegemittelten Teilchengröße von 600 Mikrometer bis 1400 Mikrometer, vorzugsweise von 700 Mikrometer bis 1100 Mikrometer vorhanden ist.
2. Fester Bestandteil nach Anspruch 1, worin die Wasserstoffperoxidquelle ein Percarbonatsalz umfasst.
3. Feste Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 2, worin das Percarbonatsalz so ist, dass 75% des theoretisch maximal verfügbaren Sauerstoffs (AvO) des Percarbonatsalzes in weniger als 10 Minuten, vorzugsweise in weniger als 6 Minuten liefert werden.
4. Feste Reinigungsmittelzusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin die durchschnittliche Teilchengröße der Wasserstoffperoxidquelle von 800 Mikrometer bis 950 Mikrometer ist.
5. Feste Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend einen hydrophoben organischen Peroxsäure-Bleichmittelvorläufer und einen hydrophilen organischen Peroxsäure-Bleichmittelvorläufer, wobei der hydrophile organische Peroxsäure-Bleichmittelvorläufer vorzugsweise TAED umfasst und der hydrophobe Vorläufer vorzugsweise eine Oxybenzolsulfonatgruppe, die vorzugsweise NACA-OBS oder NOBS oder Mischungen davon ist, umfasst.
6. Feste Reinigungsmittelzusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, die eine granulöse Zusammensetzung ist, worin mindestens 80% der Granalien der Zusammensetzung eine durchschnittliche Teilchengröße, bezogen auf das Gewicht, von 700 Mikrometer bis 1400 Mikrometer, vorzugsweise von 750 Mikrometer bis 1000 Mikrometer aufweisen.

7. Reinigungsmittelzusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, worin der bleichmittelempfindliche Bestandteil einen Duftstoff, ein Schmutzabweisepolymer, ein Dispergiermittel, einen Chelanten, einen Farbstoff, ein Photobleichmittel oder einen Aufheller oder Mischungen davon umfasst.

8. Reinigungsmittelzusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend einen Aufsprüh-Bestandteil, der einen bleichmittelempfindlichen Bestandteil umfasst.

9. Reinigungsmittelzusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend einen Sprudelbestandteil, der vorzugsweise ein teilchenförmiger Sprudelbestandteil mit einer durchschnittlichen Teilchengröße, bezogen auf das Gewicht, von 700 Mikrometer bis 1400 Mikrometer, vorzugsweise von 750 Mikrometer bis 1100 Mikrometer ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen