PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:
C11D 3/12, 11/02	A1	WO 95/06706
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. März 1995 (09.03.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02775

(22) Internationales Anmeldedatum: 22. August 1994 (22.08.94)

(30) Prioritätsdaten:
P 43 29 389.1 1. September 1993 (01.09.93) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: KOTTWITZ, Beatrix [DE/DE]; Urdenbacher Allee 51, D-40593 Düsseldorf (DE). POETHKOW, Jörg [DE/DE]; Hasseler Richtweg 79, D-40229 Düsseldorf (DE). SEITER, Wolfgang [DE/DE]; Lorbeerweg 7, D-41469 Neuss (DE). SCHNEPP, Kathrin [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 74, D-40595 Düsseldorf (DE). JUNG, Dieter [DE/DE]; Am Eichelkamp 199, D-40723 Hilden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: SPRAY-DRIED WASHING OR CLEANING PRODUCT OR COMPONENT THEREFOR

(54) Bezeichnung: SPRÜHGETROCKNETES WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL ODER KOMPONENTE HIERFÜR

(57) Abstract

Washing or cleaning products or a component therefor contain alk(en)yl sulphates in amounts from 5 to 30 % by weight and crystalline stratified silicates having the formula $NaMSi_xO_{2x+1}.yH_2O$, in which M stands for sodium or hydrogen, x equals a number from 1.9 to 4, preferably 2, 3 or 4, and y equals a number from 0 to 20, in amounts from 30 to 80 % by weight, in relation to the water-free active substance. These products may be obtained by spray-drying without loosing their primary and secondary washing power.

(57) Zusammenfassung

Wasch- oder Reinigungsmittel oder eine Komponente hierfür, die Alk(en)ylsulfate in Mengen von 5 bis 30 Gew.-% und kristalline Schichtsilikate der Formel $NaMSi_xO_{2x+1}.yH_2O$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, in Mengen von 30 bis 80 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, enthalten, können durch Sprühtrocknung ohne Verluste im Primär- und Sekundärwaschvermögen erhalten werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

"Sprühgetrocknetes Wasch- oder Reinigungsmittel oder Komponente hierfür"

Die Erfindung betrifft Wasch- oder Reinigungsmittel oder eine Komponente hierfür, welche als Aniontensid Alk(en)ylsulfate und als Buildersubstanz kristalline Schichtsilikate enthalten, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Kristalline schichtförmige Natriumsilikate der Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, haben sich als geeignete Substitute oder Teilsubstitute für die etablierten Gerüststoffe Phosphate und Zeolithe erwiesen. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl ß- als auch δ-Natriumdisilikate $Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$ bevorzugt, wobei ß-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist. ß-Natriumdisilikat ist unter der Bezeichnung SKS 7(R), δ-Natriumdisilikat ist unter der Bezeichnung SKS 6(R) im Handel erhältlich (Handelsprodukte der Hoechst AG, Bundesrepublik Deutschland). Diese Pulver weisen im allgemeinen ein Schüttgewicht unter 600 g/l auf und besitzen hohe Feinkornanteile, üblicherweise mehr als 30 Gew.-%, mit einer Teilchengröße unterhalb 0,1 mm.

Aus der europäischen Patentschrift EP-B-0 320 770 ist bekannt, daß sich bestimmte kristalline Schichtsilikate, insbesondere Disilikate umkristallisieren lassen, wobei es zwar möglich ist, daß nach dem Umkristallisieren eine andere Kristallmodifikation vorliegt als vorher, im Endeffekt jedoch wieder eine kristalline Modifikation und keine amorphe Modifikation vorhanden ist. Dabei ist es wesentlich, eine konzentrierte Lösung des Schichtsilikats herzustellen, da in verdünnter Lösung und bei längerer Einwirkung von Wasser, insbesondere bei höheren Temperaturen, Hydrolyse eintritt, wodurch das Schichtsilikat zu niedermolekularen Bruchstücken abgebaut wird. Sind erst einmal derartige Bruchstücke entstanden, so lassen diese sich nicht mehr in kristalline Schichtsilikate überführen. Der

...

Patentinhaber hat daraus gefolgert, daß auch Wasch- oder Reinigungsmittel, welche kristalline Schichtsilikate enthalten, durch Sprühtrocknung herstellbar sein sollten. Der Sprühvorgang sollte dabei bei Gaseintritts-Temperaturen von 70 bis 300 °C und vorzugsweise von 100 bis 200 °C durchgeführt werden. Weitere Bestandteile, welche in der sprühzutrocknenden Aufschlämmung enthalten sein können, sind beispielsweise Aniontenside wie Alkylbenzolsulfonate und Alkylsulfate.

Gemäß der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-92/18594 treten jedoch bei der üblichen Sprühtrocknung von Aufschlämmungen, welche kristalline Schichtsilikate enthalten, hervorgerufen durch die Zerstörung ihrer physikalischen Struktur doch Verluste in der Wirkung der kristallinen Schichtsilikate auf. Kristalline Schichtsilikate sollten deshalb über andere Verfahrensmethoden in Wasch- oder Reinigungsmittel eingearbeitet werden.

Offensichtlich müssen bei der Sprühtrocknung von Aufschlämmungen, welche kristalline Schichtsilikate enthalten, besondere Parameter eingehalten werden, damit die anwendungstechnischen Vorteile der kristallinen Schichtsilikate nicht verlorengehen. Diese Parameter werden jedoch in der europäischen Patentschrift EP-B-0 320 770 nicht offenbart.

Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten als Aniontenside üblicherweise Alkylbenzolsulfonate und/oder Alkylsulfate. Alkylbenzolsulfonate besitzen jedoch den Nachteil, daß sie aus petrochemischen Grundstoffen gewonnen werden und somit nicht zu den nachwachsenden Rohstoffen zählen. Alkylsulfate, insbesondere Fettalkylsulfate basieren zwar auf nachwachsenden Grundstoffen, doch ist andererseits bekannt, daß sie in hohen Mengen, d.h. in Mengen von beispielsweise um 8 Gew.-% und darüber, insbesondere bei der herkömmlichen Sprühtechnologie und insbesondere in Kombination mit Niotensiden zu granularen Mitteln mit einem nicht akzeptablen Redispergierverhalten führen können. In der älteren deutschen Patentanmeldung P 42 42 185.3 werden Wasch- oder Reinigungsmittel mit Alk(en)ylsulfaten in Mengen oberhalb 8 Gew.-% und kristallinen Schichtsilikaten in Mengen von 10 bis 60 Gew.-% beschrieben, die nicht über die Sprühtrocknung der kri-

...

stallinen Schichtsilikate, sondern vorzugsweise durch Extrusion gemäß der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/02047 erhalten werden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß es sehr wohl möglich ist, sprühgetrocknete Wasch- oder Reinigungsmittel oder eine Komponente hierfür bereitzustellen, welche Alk(en)ylsulfate und kristalline Schichtsilikate im sprühgetrockneten Anteil enthalten, ohne daß das Mittel Verluste im Primär- und Sekundärwaschvermögen gegenüber Mitteln, welche nicht durch Sprühtrocknung hergestellt wurden, aufweist.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein Wasch- oder Reinigungsmittel oder eine Komponente hierfür, welche(s) Alk(en)ylsulfate und kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist, enthält, wobei es oder sie Alk(en)ylsulfate in Mengen zwischen 5 und 30 Gew.-% und kristalline Schichtsilikate in Mengen zwischen 30 und 80 Gew.-%, bezogen auf die wasserfreie Aktivsubstanz, enthält und in sprühgetrockneter Form vorliegt.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Schwefelsäurehalbester der C_{12}-C_{18}-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder der C_{10}-C_{20}-Oxoalkohole, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C_{16}-C_{18}-Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C_{16}-C_{18}-Alk(en)ylsulfate in Kombination mit kurzkettigen Alkylsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus C_{12}-C_{14}-Fettalkylsulfaten oder Mischungen aus C_{12}-C_{18}-Fettalkylsulfaten mit C_{16}-C_{18}-Fettalkylsulfaten und insbesondere C_{12}-C_{16}-Fettalkylsulfaten mit C_{16}-C_{18}-Fettalkylsulfaten, einzusetzen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylketten-

...

länge von vorzugsweise C_{16} bis C_{22} eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C_{16} bestehenden sulfierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C_{18} bestehenden sulfierten Fettalkoholen bevorzugt.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_7-C_{21}-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_9-C_{11}-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12}-C_{18}-Fettalkohole mit 2 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-% eingesetzt.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. der sprühgetrockneten Komponenten hierfür an diesen Alk(en)ylsulfaten liegt vorzugsweise oberhalb 8 Gew.-% und liegt insbesondere in Mengen zwischen 10 und 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die sprühgetrocknete Komponente, vor. Besonders vorteilhaft sind Mengen zwischen 12 und 20 Gew.-% (jeweils bezogen auf die sprühgetrocknete Komponente) an Alk(en)ylsulfaten.

Die erfindungsgemäßen Mittel bzw. Komponenten können auch noch weitere zusätzliche Aniontenside, beispielsweise Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Alkansulfonate, Ester von α-Sulfofettsäuren bzw. deren Disalze, sulfierte Fettsäureglycerinester, Alkylsulfosuccinate oder Mischungen aus diesen enthalten. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel bzw. Komponenten jedoch außer den Alk(en)ylsulfaten keine zusätzlichen Aniontenside. Lediglich Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das fertige Wasch- oder Reinigungsmittel, können enthalten sein. Geeignet sind dabei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Dabei ist es auch möglich, daß die Seifen nicht in der sprühgetrockneten Komponente enthalten sind, sondern nachträglich hinzugemischt werden.

...

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

Als besonders bevorzugte kristalline Schichtsilikate werden Disilikate und dabei vor allem ß-Natriumdisilikate und δ-Natriumdisilikate eingesetzt. Ihr Gehalt beträgt vorzugsweise 35 bis 70 Gew.-% und insbesondere 40 bis 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf die wasserfreie Aktivsubstanz in der sprühgetrockneten Komponente.

Wasch- oder Reinigungsmittel, welche eine sprühgetrocknete Komponente mit Alk(en)ylsulfaten und kristallinen Schichtsilikaten in der angegebenen Zusammensetzung enthalten, weisen im Vergleich zu rezepturgleichen Mitteln, welche aber Alk(en)ylsulfate und kristalline Schichtsilikate nicht in einer sprühgetrockneten Komponente enthalten, bei gleichbleibendem Primärwaschvermögen ein wesentlich verbessertes Sekundärwaschvermögen auf. Dies zeigt sich sowohl in der Inkrustationsinhibierung als auch in der Vergrauungsinhibierung.

Besonders überraschend war jedoch, daß die sprühgetrocknete Komponente, die entweder als Wasch- oder Reinigungsmittel allein oder nach Aufbereitung mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt wird, ein sehr gutes Redispergiervermögen aufweist. Das Redispergiervermögen ist nicht nur im Vergleich zu rezepturgleichen Mitteln, welche nicht Alk(en)ylsulfate und kristalline Schichtsilikate einer sprühgetrockneten Komponente enthalten, sondern auch gegenüber Produkten auf sprühgetrockneter Basis, welche Alk(en)ylsulfate und Zeolith anstelle der kristallinen Schichtsilikate enthalten, signifikant verbessert.

Es ist noch nicht genau geklärt, wodurch diese vorteilhaften Effekte hervorgerufen werden. Möglich ist es entweder, daß die in der sprühzutrocknenden Aufschlämmung eingesetzten kristallinen Schichtsilikate auch nach der Sprühtrocknung eine kristalline Struktur aufweisen, oder, daß sie in eine andere, gegebenenfalls nicht kristalline Modifikation mit bisher noch

...

nicht aufgeklärter Struktur überführt werden, wobei diese Modifikation jedoch eine mindestens ebenso gute Waschwirkung besitzt wie die der ursprünglich eingesetzten kristallinen Schichtsilikate. Eine weitere Vermutung geht dahin, daß die eingesetzten Alk(en)ylsulfate und die kristallinen Schichtsilikate in der wäßrigen Aufschlämmung eine positive Wechselwirkung eingehen, wodurch bei der Wiederauflösung der sprühgetrockneten Granulate in Wasser eine Gelierung der Alk(en)ylsulfate einerseits und die Fragmentierung der Polyanionen der kristallinen Schichtsilikate andererseits vermieden bzw. zumindest zurückgedrängt werden. Zum anderen hat es sich allerdings auch gezeigt, daß derartige wäßrige Aufschlämmungen unter relativ schonenden Sprühtrocknungbedingungen verarbeitet werden können. Das weiter unten angegebene Verfahren zur Herstellung der Wasch- oder Reinigungsmittel oder einer sprühgetrockneten Komponente hierfür ist deshalb ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung.

Das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. die sprühgetrocknete Komponente hierfür kann noch weitere, übliche Inhaltsstoffe von sprühgetrockneten Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten. Dazu gehören insbesondere weitere Buildersubstanzen; in einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die sprühgetrocknete Komponente jedoch keinen Zeolith. Ebenso ist es bevorzugt, daß die sprühgetrocknete Komponente keine zusätzlich eingesetzten Carbonate enthält. Unter zusätzlich eingesetzten Carbonaten werden Mengen an Carbonaten verstanden, die nicht über den Herstellungsprozeß oder durch Verunreinigungen der Rohstoffe in die wäßrige sprühzutrocknende Aufschlämmung eingeschleppt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die sprühgetrocknete Komponente jedoch weitere organische Buildersubstanzen. Hierzu gehören insbesondere Polycarbonsäuren und/oder deren Salze, vorzugsweise in Form ihrer Natriumsalze eingesetzte Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren und Nitrilotriessigsäure, sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Besonders bevorzugt ist der Ein-

...

satz von Mischungen von Dicarbonsäuren wie Sokalan DCS(R) (Handelsprodukt der BASF, Deutschland) und insbesondere von Citronensäure und/oder Citrat.

Auch polymere Polycarboxylate, beispielsweise Natriumsalze der Homo- und/oder Copolymeren der Acrylsäure können in der sprühgetrockneten Komponente enthalten sein. Bevorzugt ist auch der Einsatz von biologisch abbaubaren Terpolymeren, beispielsweise solchen, die als monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die sprühgetrocknete Komponente einen Gehalt von 15 bis 20 Gew.-% C_{16}-C_{18}-Alk(en)ylsulfat, 0 bis 2 Gew.-% Seife und 50 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die wasserfreie Aktivsubstanz, an kristallinen Schichtsilikaten auf. Der Wassergehalt dieser sprühgetrockneten Komponenten beträgt vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-%.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die sprühgetrocknete Komponente Alk(en)ylsulfate und Seife wie oben, 40 bis 65 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, an kristallinen Schichtsilikaten sowie 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, und insbesondere 15 bis 25 Gew.-% an Polycarbonsäuren und/oder deren Salzen, wobei wasserhaltige Citrate (Natriumcitratdihydrat) bevorzugt sind. Der Wassergehalt dieser sprühgetrockneten Komponente liegt in dem oben angegebenen Rahmen.

Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. die sprühgetrocknete Komponente hierfür kann nun mit weiteren üblichen anorganischen und/oder organischen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln aufbereitet werden. Hierzu zählen in erster Linie Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Vergrauungsinhibitoren wie Celluloseether oder Polyvinylpyrrolidon, optische Aufheller, Farb- und Duftstoffe sowie Enzyme und Enzymstabilisatoren. Auch Schauminhibitoren insbesondere in granularer Form können nachträglich hinzugemischt werden. Insbesondere ist es auch bevorzugt, den sprühgetrockneten Komponenten nachträglich nichtionische, gegebenenfalls auch amphotere kationische und/oder zwitterionische Tenside hinzuzugeben.

...

Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel solche aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den besonders bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12}-C_{14}-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_9-C_{11}-Alkohol mit 7 EO, C_{13}-C_{15}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12}-C_{18}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12}-C_{14}-Alkohol mit 3 EO und C_{12}-C_{18}-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).

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

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise Tenside vom Typ der Aminoxide oder Polyhydroxyfettsäureamide, insbesondere Fettsäure-N-alkylglucamide.

Die nichtionischen Tenside werden vorzugsweise auf die sprühgetrocknete Komponente oder auf das mit weiteren Feststoffen wie beispielsweise Bleichmitteln aufbereitete Wasch- oder Reinigungsmittel aufgesprüht.

...

Weitere Komponenten, die nachträglich zu der sprühgetrockneten Komponente hinzugemischt werden können, sind übliche Buildersubstanzen wie Zeolith oder Phosphat und polymere Polycarboxylate. Es ist jedoch bevorzugt, daß die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel frei von Zeolithen und insbesondere auch frei von Phosphaten sind. Ebenso ist es auch möglich, daß bei der Aufbereitung der sprühgetrockneten Komponente zu einem fertigen Wasch- oder Reinigungsmittel nachträglich Polycarbonsäuren bzw. deren Salze hinzugemischt werden. Hierbei ist es jedoch bevorzugt, daß - falls Polycarbonsäure bzw. deren Salze vorhanden sind - diese über die sprühgetrocknete Komponente in das Mittel eingebracht werden.

Durch die hohe Alkalität der kristallinen Schichtsilikate ist es nicht zwingend erforderlich, weitere alkalische anorganische Salze wie Alkalicarbonate und amorphe Alkalisilikate nachträglich zuzugeben. Es ist jedoch möglich, daß diese Substanzen in granularen Komponenten beispielsweise als Träger eingesetzt werden und so in das Mittel gelangen.

Bleichmittel, die zugesetzt werden können, sind beispielsweise in Wasser H_2O_2 liefernde Verbindungen wie das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Citratperhydrat sowie H_2O_2 liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate oder Diperdodecandisäure.

Unter den als Bleichaktivatroen dienenden Verbindungen haben mit H_2O_2 organische Persäure bildende N-Acyl- bzw. O-Acylverbindungen, vorzugsweise N-N'-tetraacylierte Diamine sowie Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat besondere Bedeutung. Weitere bekannte Bleichaktivatoren sind acetylierte Mischungen aus Sorbitol und Mannitol, wie sie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschrieben werden.

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C_{18}-C_{24}-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine,

...

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

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis und Streptomyces griseus gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus Bacillus lentus gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

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

Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2-Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$).

...

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

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die aufbereiteten Wasch- oder Reinigungsmittel 15 bis 35 Gew.-% und vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-% anionische und nichtionische Tenside, wobei es besonders vorteihaft ist, wenn die nichtionischen Tenside aus ethoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden bestehen und das Gewichtsverhältnis nichtionische Tenside zu anionischen Tensiden oberhalb von 1 : 1 liegt. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, wenn der Gehalt der Mittel an anionischen Tensiden, insbesondere an Alk(en)ylsulfaten 5 bis 15 Gew.-%,

...

vorzugsweise 8 bis 12 Gew.-% beträgt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel 25 bis 50 Gew.-% Buildersubstanzen, die sich entweder allein aus kristallinen Schichtsilikaten (berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz) oder aus kristallinen Schichtsilikaten und Polycarbonsäuren bzw. deren Salzen und/oder polymeren Polycarboxylaten zusammensetzen. In derartigen Buildersubstanz-Mischungen beträgt jedoch der Anteil der kristallinen Schichtsilikate, bezogen auf die gesamte Menge an Buildersubstanzen, vorzugsweise mehr als 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 60 Gew.-%. Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzymgranulate und Schauminhibitorgranulate können in den Mitteln in den üblichen Mengen enthalten sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel amorphe Silikate wie amorphes Natriumdisilikat oder amorphes Natriumtrisilikat lediglich in Mengen unterhalb 5 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 3 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-%. Der Gehalt an Alkalicarbonaten und/oder Alkalibicarbonaten in den besonders bevorzugten Ausführungsformen der Wasch- oder Reinigungsmittel ist sogar noch geringer. Er beträgt vorzugsweise weniger als 2 Gew.-% und insbesondere weniger als 1 Gew.-%.

Die Mittel weisen im allgemeinen ein Schüttgewicht zwischen etwa 300 g/l und etwa 550 bis 600 g/l auf. Falls höhere Schüttgewichte angestrebt werden, ist es vorteilhaft, entweder die Granulate nachträglich unter üblichen Bedingungen zu verdichten oder beispielsweise die Zugabe von nichtionischen Tensiden unter kompaktierenden Bedingungen durchzuführen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel oder einer Komponente hierfür kann dadurch erfolgen, daß eine wäßrige Aufschlämmung, welche kristalline Schichtsilikate (berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz) in Mengen von 30 bis 80 Gew.-% und Alk(en)ylsulfate in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt der Aufschlämmung, enthält, sprühgetrocknet wird. Dabei ist es insbesondere von Vorteil, wenn die wäßrigen Aufschlämmungen eine Konzentration zwischen 50 und 65 Gew.-%, vorzugsweise um 60 Gew.-% aufweisen. Dabei ist es vorteilhaft, wenn eine Aufschlämmung sprühgetrocknet wird, welche keine zusätz-

...

lich eingearbeiteten Carbonate und Bicarbonate enthält. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine Aufschlämmung sprühgetrocknet, die keinen Zeolith enthält. Hingegen ist es von Vorteil, wenn eine Aufschlämmung sprühgetrocknet wird, welche Polycarbonsäuren und/oder deren Salze, vorzugsweise Citronensäure und/oder Citrat und insbesondere in Mengen von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Aufschlämmung, enthält. Die Lufttemperatur vor dem Eintritt in den Sprühtrocknungsturm kann übliche Werte beispielsweise oberhalb von 200 °C wie 210 bis 230 °C betragen. Die Temperatur beim Luftaustritt aus dem Turm kann dann immer noch oberhalb 100 °C liegen. Es ist jedoch auch möglich und insbesondere bevorzugt, die Sprühtrocknung unter wesentlich schonenderen Bedingungen, nämlich bei Lufteintrittstemperaturen zwischen 100 und 180 °C, vorzugsweise zwischen 120 und 160 °C, und bei Luftaustrittstemperaturen unterhalb 100 °C, vorzugsweise zwischen 50 und 90 °C durchzuführen. Die Temperatur der wäßrigen Aufschlämmung vor der Versprühung beträgt vorzugsweise weniger als 85 °C, insbesondere 60 bis 75 °C. Unter diesen Bedingungen weisen die wäßrigen Aufschlämmungen eine sehr niedrige Viskosität auf. Bevorzugte Viskositäten liegen dabei unterhalb 3000 mPas und insbesondere unterhalb 2000 mPas.

Die auf diese Weise erhaltenen sprühgetrockneten Granulate können dann mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln aufbereitet werden. Dazu gehört einmal die Zugabe von insbesondere nichtionischen Tensiden, die vorzugsweise auf die Granulate aufgesprüht werden, aber auch die Zugabe von weiteren Feststoffen, welche oben näher bezeichnet sind. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch zunächst erst weitere Feststoffe nachträglich zu den sprühgetrockneten Granulaten hinzugegeben und anschließend mit flüssigen Bestandteilen wie insbesondere nichtionischen Tensiden beaufschlagt. Falls gewünscht können die sprühgetrockneten Granulate oder die aufbereiteten Wasch- oder Reinigungsmittel nachträglich mit Hilfe üblicher Methoden kompaktiert werden.

...

Beispiele

Es wurden Mittel der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen hergestellt, wobei die erfindungsgemäßen Mittel M1 und M2 eine sprühgetrocknete Komponente (Tabelle 2) enthielten, während die Vergleichsprodukte V1 und V2 durch Mischung der verschiedenen Bestandteile erhalten wurden. Dabei wurden in allen Fällen das Niotensid zusammen mit dem Polyethylenglykol nachträglich auf die Granulate aufgesprüht. Als ein weiteres Vergleichsbeispiel V3 diente ein Mittel des Standes der Technik, daß 8 Gew.-% C_{16}-C_{18}-Fettalkylsulfat und als Buildersubstanzen 25 Gew.-% Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz), 5,5 Gew.-% eines Copolymeren der Acrylsäure, 12 Gew.-% Natriumcarbonat und 0,4 Gew.-% Hydroxyethandiphosphonat enthielt.

Die anwendungstechnische Prüfung erfolgte unter praxisnahen Bedingungen in Haushaltswaschmaschinen. Hierzu wurden die Maschinen mit 3,0 kg sauberer Füllwäsche und 0,5 kg Testgewebe beschickt, wobei das Testgewebe zum Teil mit üblichen Testanschmutzungen zur Prüfung des Primärwaschvermögens imprägniert war und zum Teil zur Prüfung der Inkrustationsinhibierung und der Vergrauungsinhibierung aus weißem Gewebe bestand. Als weiße Testgewebe wurden Streifen aus Bleichnessel (BN), Wirkware (Baumwolltrikot;B) und Frottiergewebe (FT) eingesetzt.

Waschbedingungen: Leitungswasser von 23 °d (äquivalent zu 230 mg CaO/l, Verhältnis Calcium : Magnesium 5 : 1), eingesetzte Waschmittelmenge pro Mittel und Maschine 98 g, Waschtemperatur 90 °C, Flottenverhältnis (kg Wäsche : Liter Waschlauge) 3,5:20, 4maliges Nachspülen mit Leitungswasser, Abschleudern und Trocknen, Anzahl der Wäschen: je 25

Das Primärwaschvermögen der Mittel M1 und V1 sowie M2 und V2 war jeweils vergleichbar. Dasselbe galt für den Vergleich von M1 und M2 bzw. V1 und V2 jeweils mit V3 bis auf die Waschergebnisse bei kosmetischen Anschmutzungen. Hier wiesen M1, V1, M2 und V2 gegenüber V3 ein wesentlich besseres Primärwaschvermögen auf (Unterschied von 8 bis 10 Remissionseinheiten).

...

Bei der Ermittlung der Inkrustationsinhibierung (Gew.-% Asche; Tabelle 3) zeigten die erfindungsgemäßen Mittel M1 und M2 deutliche Vorteile gegenüber den Mischprodukten V1 und V2. Selbst bei der Vergrauungsinhibierung wurden an einigen Geweben Vorteile für die erfindungsgemäßen Mittel M1 und M2 gefunden (Tabelle 4). Überraschend war jedoch vor allem, daß das Einspülverhalten der erfindungsgemäßen Mittel M1 und M2 teilweise auch noch nach Lagerung von 4 Wochen bis 8 Wochen (30 °C, relative Luftfeuchtigkeit 80%) besser war als das der Vergleichsbeispiele V1 und V2 (Tabelle 5). Dasselbe gilt für das Rückstandsverhalten (Tabelle 6).

Zur Bestimmung des Einspülverhaltens wurden Bedingungen simuliert, die einer unter kritischen Bedingungen betriebenen Einspülvorrichtung einer Haushaltswaschmaschine entsprechen. In die Versuchvorrichtung (Zanussi-Einspülrinne) wurden jeweils 100 g der Mittel eingegeben, nach einer Ruhezeit von 1 Minute wurden innerhalb von 80 Sekunden 10 Liter Leitungswasser eingespeist. Die Menge des danach verbliebenen Rückstands (in Gramm, g) ist in Tabelle 5 angegeben.

Zur Bestimmung des Rückstandsverhaltens wurden in eine Bottichwaschmaschine zunächst 30 l Wasser eingelassen, 98 g des jeweiligen Mittels hinzugegeben und durch Rühren gelöst. Anschließend wurde die Wäsche, bestehend aus verschiedenen dunkelbunten pflegeleichten Feinwäscheteilen aus Wolle, Baumwolle, Polyamid und Polyacrylnitril eingelegt und die Maschine auf eine Temperatur von 30 °C aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde die Wäsche 10 Minuten durch Betätigen des Bewegers gewaschen, im Anschluß daran die Waschflotte abgelassen, dreimal mit je 30 l Wasser gespült und die Wäsche 15 Sekunden geschleudert. Die Wäsche wurde mit einem Infrarotstrahler getrocknet und von 5 geschulten Personen nach folgendem Schema benotet (Mittelwertbildung):

Note 1: einwandfrei, keine erkennbaren Rückstände

Note 2: tolerierbare, vereinzelte, noch nicht störende Rückstände

Note 3: erkennbare, bei kritischer Beurteilung bereits störende Rückstände

ab Note 4: deutlich erkennbare und störende Rückstände in steigender Anzahl und Menge

...

Tabelle 1: Zusammensetzungen der Mittel M1/V1 und M2/V2

	M1/V1	M2/V2
C_{16}-C_{18}-Fettalkylsulfat	8,5	9,2
C_{12}-C_{18}-Fettsäureseife, Na-Salz	0,8	0,8
C_{12}-C_{14}-Fettalkohol mit 3 EO und C_{12}-C_{18}-Fettalkohol mit 5 EO im Gew.-Verhältnis 20:80	16,5	15,8
Polyethylenglykol (relative Molekülmasse von 400)	2,0	2,0
kristallines Schichtsilikat (SKS $6^{(R)}$, berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz)	33,5	24,0
Natriumcitrat-dihydrat	---	12,0
Natriumcarbonat	0,3	0,3
amorphes Natriumsilikat (1:2,0)	1,2	1,2
Perboratmonohydrat	16,0	16,0
Tetraacetylethylendiamin	6,0	6,0
Protease-Granulat	1,3	1,3
Silikonöl	0,01	0,01
Paraffinentschäumer-Granulat	0,6	0,6
Wasser	8,8	6,4
Natriumsulfat	3,5	3,5
Salze aus Lösungen (einschließlich Natriumhydroxid)	Rest	Rest

...

Tabelle 2: Zusammensetzungen der sprühgetrockneten Komponenten von M1 und M2

	M1	M2
C_{16}-C_{18}-Fettalkylsulfat	16,35	17,5
C_{12}-C_{18}-Fettsäureseife, Na-Salz	1,55	1,5
kristallines Schichtsilikat (SKS 6(R), berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz)	64,55	45,35
Natriumcitrat-dihydrat	---	22,8
Wasser	16,11	11,35
Salze aus Lösungen (einschließlich Natriumhydroxid)	Rest	Rest

Tabelle 3: Inkrustationsinhibierung: Gew.-% Asche

	M1	V1	M2	V2	Anfangswert
BN	3,42	3,63	1,88	2,74	0,09
FT	2,93	4,22	1,62	2,24	0,28
B	2,84	4,07	1,09	1,35	0,77

Tabelle 4: Vergrauungsinhibierung (% Remission)

	M1	V1	M2	V2	Anfangswert
BN	81,6	79,4	80,4	79,7	85,4
FT	79,5	76,9	78,9	78,7	86,6
B	76,6	76,5	76,7	75,8	85,9

...

Tabelle 5: Einspülverhalten (Rückstand in g)

	M1	V1	M2	V2	V3
nach 2 Tagen	4,0	8,5	3,0	2,9	16,6
nach 4 Wochen	0,6	1,4	0,5	0,5	7,9
nach 8 Wochen	0,3	0,4	0,1	0,2	2,9

Tabelle 6: Rückstandsverhalten (visuelle Benotung)

	M1	V1	M2	V2
nach 2 Tagen	2,0	2,0	1,9	4,5
nach 4 Wochen	3,2	6,4	2,9	6,0
nach 8 Wochen	2,6	5,7	2,5	6,2

...

Patentansprüche

1. Wasch- oder Reinigungsmittel oder eine Komponente hierfür, welche(s) Alk(en)ylsulfate und kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist, enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es oder sie Alk(en)ylsulfate in Mengen zwischen 5 und 30 Gew.-% und kristalline Schichtsilikate in Mengen zwischen 30 und 80 Gew.-%, bezogen auf die wasserfreie Aktivsubstanz, enthält und in sprühgetrockneter Form vorliegt.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Alk(en)ylsulfate in Mengen oberhalb 8 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen zwischen 10 und 25 Gew.-% und insbesondere zwischen 12 und 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die sprühgetrocknete Komponente, enthält.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es in der sprühgetrockneten Komponente 35 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf den wasserfreien Aktivsubstanzgehalt, kristalline Schichtsilikate, insbesondere Disilikate des ß- und/oder δ-Typs, enthält.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es in der sprühgetrockneten Komponente keinen Zeolith enthält.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es in der sprühgetrockneten Komponente keine zusätzlich eingesetzten Carbonate enthält.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es Polycarbonsäuren und/oder deren Salze, vorzugsweise Citronensäure und/oder Citrat, insbesondere in Mengen von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die sprühgetrocknete Komponente, enthält.

...

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln aufbereitet ist.

8. Verfahren zur Herstellung eines Wasch- oder Reinigungsmittels oder einer Komponente hierfür gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Aufschlämmung, welche kristalline Schichtsilikate (berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz) in Mengen von 30 bis 80 Gew.-% und Alk(en)ylsulfate in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt der Aufschlämmung, enthält, sprühgetrocknet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Aufschlämmung 50 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise um 60 Gew.-% beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine Aufschlämmung sprühgetrocknet wird, welche keinen Zeolith enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine Aufschlämmung sprühgetrocknet wird, welche keine zusätzlich eingearbeiteten Carbonate und Bicarbonate enthält.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß eine Aufschlämmung sprühgetrocknet wird, welche Polycarbonsäuren und/oder deren Salze, vorzugsweise Citronensäure und/oder Citrat, insbesondere in Mengen von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Aufschlämmung, enthält.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Sprühtrocknung bei Lufteintrittstemperaturen zwischen 100 und 180 °C und bei Luftaustrittstemperaturen unterhalb 100 °C durchgeführt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der wäßrigen Aufschlämmung vor der Versprühung we-

niger als 85 °C beträgt und die Viskosität der Aufschlämmung unter dieser Bedingung unterhalb von 3000 mPas liegt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen sprühgetrockneten Granulate mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln aufbereitet werden.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen sprühgetrockneten Granulate nachträglich kompaktiert werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna al Application No
PCT/EP 94/02775

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D3/12 C11D11/02

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C11D

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9212, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 92-093070 & JP,A,4 036 398 (LION CORP) 6 February 1992 see abstract ---	1,8
P,A	WO,A,94 13771 (HENKEL) 23 June 1994 cited in the application see claims 1,2,8; examples ---	1,2,4-7
A	WO,A,92 07928 (HENKEL) 14 May 1992 see page 5, line 8 - line 11; claims ---	1
P,A	WO,A,94 18294 (HENKEL) 18 August 1994 see claims --- -/--	1,2,6

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
2 January 1995	12. 01. 95

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

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr nal Application No
PCT/EP 94/02775

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9034, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 90-256523 & JP,A,2 178 399 (LION CORP) 11 July 1990 see abstract -----	1-3

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 94/02775

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9413771	23-06-94	DE-A-	4242185	16-06-94
WO-A-9207928	14-05-92	DE-A-	4034131	30-04-92
		EP-A-	0554287	11-08-93
		JP-T-	6502199	10-03-94
		TR-A-	25381	01-03-93
WO-A-9418294	18-08-94	DE-A-	4304474	18-08-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna[illegible] ales Aktenzeichen
PCT/EP 94/02775

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D3/12 C11D11/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9212, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 92-093070 & JP,A,4 036 398 (LION CORP) 6. Februar 1992 siehe Zusammenfassung ---	1,8
P,A	WO,A,94 13771 (HENKEL) 23. Juni 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2,8; Beispiele ---	1,2,4-7
A	WO,A,92 07928 (HENKEL) 14. Mai 1992 siehe Seite 5, Zeile 8 - Zeile 11; Ansprüche ---	1
P,A	WO,A,94 18294 (HENKEL) 18. August 1994 siehe Ansprüche ---	1,2,6
	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zumVerständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2. Januar 1995	12. 01. 95
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Grittern, A

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9034, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 90-256523 & JP,A,2 178 399 (LION CORP) 11. Juli 1990 siehe Zusammenfassung -----	1-3

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interna' ales Aktenzeichen
PCT/EP 94/02775

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A-9413771	23-06-94	DE-A-	4242185	16-06-94
WO-A-9207928	14-05-92	DE-A-	4034131	30-04-92
		EP-A-	0554287	11-08-93
		JP-T-	6502199	10-03-94
		TR-A-	25381	01-03-93
WO-A-9418294	18-08-94	DE-A-	4304474	18-08-94