



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 ⁵ : C11D 3/12, 1/72	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/16608 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. Oktober 1992 (01.10.92)		
<table style="width: 100%; border: none;"><tr><td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00545 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. März 1992 (12.03.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 09 247.3 21. März 1991 (21.03.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLUM, Helmut [DE/DE]; Bertha-von-Suttner-Str. 30, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). HACHGENEI, Johannes [DE/DE]; Hospitalstr. 18, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). SCHWADTKE, Karl [DE/DE]; Taubenweg 25, D-5090 Leverkusen 3 (DE). HEMMANN, Siglinde [DE/DE]; Im Bachgrund 23, D-4005 Meerbusch (DE).</td><td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 11 00, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></td></tr></table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00545 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. März 1992 (12.03.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 09 247.3 21. März 1991 (21.03.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLUM, Helmut [DE/DE]; Bertha-von-Suttner-Str. 30, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). HACHGENEI, Johannes [DE/DE]; Hospitalstr. 18, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). SCHWADTKE, Karl [DE/DE]; Taubenweg 25, D-5090 Leverkusen 3 (DE). HEMMANN, Siglinde [DE/DE]; Im Bachgrund 23, D-4005 Meerbusch (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 11 00, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00545 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. März 1992 (12.03.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 09 247.3 21. März 1991 (21.03.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLUM, Helmut [DE/DE]; Bertha-von-Suttner-Str. 30, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). HACHGENEI, Johannes [DE/DE]; Hospitalstr. 18, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). SCHWADTKE, Karl [DE/DE]; Taubenweg 25, D-5090 Leverkusen 3 (DE). HEMMANN, Siglinde [DE/DE]; Im Bachgrund 23, D-4005 Meerbusch (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 11 00, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: LIQUID OR PASTE-LIKE WASHING PRODUCT (54) Bezeichnung: FLÜSSIGES ODER PASTENFÖRMIGES WASCHMITTEL (57) Abstract New washing products form suspensions of crystalline, stratified sodium silicates and other components typical of washing products in liquid non-ionic surface-active agents or in mixtures of such surface-active agents with organic solvents selected from the group composed of glycols, glycolethers and glycerine, whereas these washing products should not contain more than 30 wt. % water. The silicates used are compounds having the general formula: $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, in which M stands for sodium or hydrogen, x is a number between 1.9 and 4 and y is a number from 0 to 20. (57) Zusammenfassung Es handelt sich bei den neuen Mitteln um Suspensionen von kristallinen, schichtförmigen Natriumsilikaten und anderen Waschmittelbestandteilen in flüssigen nichtionischen Tensiden oder in Gemischen aus diesen Tensiden mit organischen Lösungsmitteln aus der Gruppe Glykole, Glykolether und Glycerin, wobei die Mittel nicht mehr als 30 Gew.-% Wasser enthalten sollen. Als Silikate werden Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, in der M Natrium oder Wasserstoff, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 bedeuten, eingesetzt.				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolci
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

"Flüssiges oder pastenförmiges Waschmittel"

Die vorliegende Erfindung betrifft flüssige bis pastenförmige Waschmittel, die Silikate und nichtionische Tenside enthalten.

Seit langer Zeit ist man bemüht, die früher in nahezu allen Waschmitteln als Gerüstsubstanzen (Builder) enthaltenen Phosphate durch andere gleichwirkende Stoffe zu ersetzen, da Phosphate für die Eutrophierung von Oberflächengewässern verantwortlich sein können. Obwohl mit den Zeolithen in den 70iger Jahren Austauschstoffe gefunden wurden, die praktisch alle Ansprüche an derartige Substanzen befriedigten, so daß sie inzwischen die Phosphate weitgehend aus Waschmitteln verdrängt haben, ist man auch weiterhin bemüht, alternative Austauschstoffe für Phosphat zu finden. Ein Vorschlag aus jüngerer Zeit betrifft kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, in der M Natrium oder Wasserstoff, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 bedeuten (EP 164 514, EP 337 217 und EP 337 219). Im Unterschied zu amorphen Silikaten, die schon immer in Waschmitteln, zum Teil allein oder auch neben Phosphat, verwendet wurden, besitzen diese dort vorgestellten kristallinen, schichtförmigen Silikate ein ausgeprägtes Bindevermögen für Calcium- und Magnesiumionen. Sie wurden deshalb in den oben genannten Patentanmeldungen für den Einsatz zur Wasserenthärtung und als Bestandteile von festen Waschmitteln vorgeschlagen.

Von diesen kristallinen, schichtförmigen Silikaten war allerdings auch bekannt, daß sie in Gegenwart von polaren, protischen Flüssigkeiten unbeständig sind und sich in amorphe Silikate umwandeln. Mit dem Verlust der Schichtstruktur geht aber zwangsläufig ein Verlust an Calcium- und Magnesiumbindevermögen einher, so daß eine wesentliche Funktion, die ein Waschmittelbuilder aufweisen sollte, dann nicht mehr gegeben ist. Für den

Einsatz in flüssigen oder pastenförmigen Waschmitteln schienen diese kristallinen, schichtförmigen Disilikate deshalb nicht in Betracht zu kommen.

Überraschenderweise wurde jetzt gefunden, daß dieser Einsatz in flüssigen und pastösen Waschmitteln doch möglich ist, wenn diese Waschmittel eine flüssige Phase bestimmter Zusammensetzung enthalten und die kristallinen, schichtförmigen Disilikate in dieser flüssigen Phase zum überwiegenden Teil in suspendierter Form vorliegen.

Gegenstand der Erfindung sind flüssige bis pastöse Waschmittel, die kristallines, schichtförmiges Natriumsilikat der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, in der M Natrium oder Wasserstoff, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 bedeuten, enthalten, wobei dieses Silikat in einer flüssigen Phase suspendiert ist, die nichtionische Tenside, der Formel $\text{R}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n \text{OH}$ (I), in der R einen langkettigen primären oder sekundären Alkylrest mit 8 bis 20 C-Atomen und n eine Zahl zwischen 3 und 20 bedeuten, sowie gegebenenfalls organische Lösungsmittel aus der Gruppe der Glykole und Glykolether, und nicht mehr als 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, an Wasser enthält. Besonders bevorzugt werden solche Mittel, in denen die flüssige Phase nicht mehr als 20 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-% an Wasser enthält.

In den neuen Mitteln ist die Zersetzung der kristallinen, schichtförmigen Natriumsilikate soweit zurückgedrängt, daß sie innerhalb der für Waschmittel üblichen Lagerzeiten nicht mehr stört. Die Builderwirkung bleibt in der für den Waschvorgang notwendigen Höhe erhalten. Als weiterer Vorteil ist zu werten, daß sich anorganische Peroxide stabil in diese Waschmittel einarbeiten lassen.

Bei den erfindungsgemäß verwendeten kristallinen, schichtförmigen Natriumsilikaten kann es sich um natürlich vorkommende Mineralien, beispielsweise Kanemit, handeln. Bevorzugt werden aber synthetisch hergestellte, schichtförmige Silikate verwendet, die in verschiedenster Form in der Literatur beschrieben sind. Besonders bevorzugt werden die Silikate der Formel $\text{NaMSi}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, von denen wiederum die beta- und die delta-Modifikation des $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ besonders bevorzugt sind. Die kristallinen, schichtförmigen

Natriumsilikate sind in den flüssigen bis pastösen Waschmitteln vorzugsweise in Mengen zwischen 10 und 50 Gew.-% und insbesondere in Mengen zwischen 20 und 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Vorzugsweise werden die kristallinen, schichtförmigen Natriumsilikate in den Mitteln in Form sehr kleiner Teilchen, die vorzugsweise kleiner als 100 µm, insbesondere kleiner als 30 µm sind, eingesetzt.

Die flüssige Phase, in der die kristallinen, schichtförmigen Natriumsilikate suspendiert sind, enthält als wesentliche Bestandteile nichtionische Tenside der Formel (I), sowie gegebenenfalls organische Lösungsmittel aus der Gruppe der Glykole und Glykoläther und bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, an Wasser. Vorzugsweise liegt der Wassergehalt zwischen 0,5 und 20 Gew.-%, insbesondere nicht über 10 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel. Dabei ist das Wasser, das in die Mittel in Form von Hydratwasser fester Salze oder in ähnlich gebundener Form eingebracht wird, mitzurechnen. Im übrigen wird die Zusammensetzung der flüssigen Phase vorzugsweise so gewählt, daß der Stockpunkt dieser Phase unterhalb von 15 °C, insbesondere unterhalb von 10 °C liegt. Diese Werte lassen sich ohne weiteres durch die Verwendung entsprechend flüssiger nichtionischer Tenside und/oder ausreichender Anteile an organischen Lösungsmitteln und/oder Wasser erreichen.

Bei den erfindungsgemäß brauchbaren nichtionischen Tensiden der Formel (I) handelt es sich um die Additionsprodukte aus 3 bis 20 Mol Ethylenoxid (EO) und langkettigen primären und sekundären Alkoholen mit 8 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise 10 bis 18 C-Atomen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Additionsprodukte aus 4 bis 10 mol EO und 1 mol gesättigter oder ungesättigter Fettalkohole mit 12 bis 18 C-Atomen oder Oxoalkoholen dieser Kettenlänge. Beispiele für derartige Tenside sind Kokosalkohol C_{12/14} + 3 EO, Kokosalkohol C_{12/18} + 5 EO und Oleyl-Cetylalkohol + 10 EO, sowie Oxoalkohol C_{11/13} + 7 EO. Die nichtionischen Tenside der Formel (I) sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen zwischen 10 und 60 Gew.-%, insbesondere in Mengen zwischen 10 und 40 Gew.-% enthalten.

Als organische Lösungsmittel, die zusammen mit den nichtionischen Tensiden der Formel (I) und gegebenenfalls Wasser die flüssige Phase der

erfindungsgemäßen Mittel bilden können, kommen in erster Linie wasserlösliche Glykole und Glykoether sowie Glycerin in Betracht; vorzugsweise werden keine anderen organischen Lösungsmittel zusätzlich verwendet. Bei den Glykolen handelt es sich vorzugsweise um solche mit 2 bis 6 C-Atomen im Molekül, sowie um die bei Raumtemperatur flüssigen Di- und Oligomeren von Propylenglykol und, vorzugsweise, Ethylenglykol. Bei den Glykoethern werden vorzugsweise die Monoether aus Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol und Mono-, Di- oder Triglykolen verwendet. Insbesondere enthalten die Ether nicht mehr als 10 C-Atome pro Molekül. Der Gehalt an organischen Lösungsmitteln beträgt vorzugsweise nicht mehr als 30 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,5 und 10 Gew.-% bezogen auf das Waschmittel als Ganzes.

Eine weitere bevorzugte Komponente der erfindungsgemäßen flüssigen bis pastenförmigen Waschmittel sind anorganische Peroxide, die als Bleichmittel wirksam sind. Im einfachsten Falle kann an Stelle eines Teils des in der flüssigen Phase vorhandenen Wassers eine gewichtsgleiche Menge an Wasserstoffperoxid eingesetzt werden. Vorzugsweise werden aber feste anorganische Peroxide eingesetzt, die sich dann im Mittel überwiegend auch in ungelöster, d.h. suspendierter Form befinden. Ganz besonders bevorzugt werden Perborat-Tetrahydrat, Perborat-Monohydrat und das Addukt von H_2O_2 an Natriumcarbonat, das auch als Percarbonat bezeichnet wird. Die festen anorganischen Peroxide werden wie die kristallinen, schichtförmigen Natriumsilikate in den Mitteln vorzugsweise in sehr feinteiliger Form eingesetzt. Ihr Gehalt in den erfindungsgemäßen Mitteln kann bis zu 30 Gew.-% betragen, vorzugsweise liegt er zwischen 5 und 30 Gew.-% und insbesondere zwischen 10 und 25 Gew.-%.

Außer den bereits genannten Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Waschmittel weitere Wirkstoffe und Hilfsstoffe enthalten, wie sie in flüssigen und pastösen Waschmitteln gebräuchlich sind, sofern diese weiteren Inhaltsstoffe die Stabilität der Mittel nicht beeinträchtigen. Als derartige Bestandteile sind in erster Linie folgende zu nennen: Tenside anderer Typen, insbesondere nichtionische und anionische Tenside, weitere organische oder anorganische Gerüstsubstanzen und Sequestriermittel, Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren und Bleichaktivatoren. Weitere

Beispiele derartiger Hilfs- und Zusatzstoffe sind optische Aufheller, Waschkraftverstärker, Enzyme, Farbstoffe, Parfüme, anorganische Salze und Konservierungsmittel. Der Gesamtgehalt der vorgenannten Wirk- und Hilfsstoffe beträgt in den erfindungsgemäßen Mitteln im allgemeinen nicht mehr als 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 20 Gew.-%, wobei die einzelnen Komponenten gelöst oder suspendiert in den Mitteln vorliegen können.

Als weitere nichtionische Tenside sind in erster Linie die Additionsprodukte von Ethylenoxid an Polypropylenoxid oder an Fettsäuren, Fettsäureamide oder Alkylphenole mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie die Alkylglykoside, beispielsweise die aus Glukose und langkettigen primären Alkoholen zugänglich Alkylglukoside bzw. Alkylpolyglukoside zu nennen. Vorzugsweise enthalten diese Alkylglukoside 10 bis 14 C-Atome im Alkoholteil und 1 bis 3 Glukoseeinheiten pro Molekül. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxiethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt im allgemeinen nicht mehr als die der nichtionischen Tenside der Formel (I), vorzugsweise nicht mehr als die Hälfte davon.

Geeignete synthetische anionische Tenside sind insbesondere solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate. Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate mit einem C₉₋₁₅-Alkylrest, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxialkansulfonaten, sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in betracht. Geeignet sind auch die Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation oder durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie die Ester von α -Sulfofettsäuren, wie z. B. die α -sulfonierten Methyl- oder Ethylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester von primären Alkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, d. h. von Fettalkoholen wie z.B. Kokosfett-, Talgfett-, Oleyl-, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol oder den C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen

oder sekundären Alkoholen dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 mol EO ethoxylierten aliphatischen primären Alkohole bzw. ethoxylierten sekundären Alkoholen sind geeignet. Ferner eignen sich sulfatierte Fettsäurealkanamide und sulfatierte Fettsäuremonoglyceride. Als anionische Tenside auf natürlicher Rohstoffbasis sind insbesondere die waschaktiven Seifen, d.h. die Salze der C₁₂-C₁₈-Fettsäuren zu nennen. Die anionischen Tenside liegen in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Form ihrer Natriumsalze oder in Form der löslichen Salze mit organischen Basen, insbesondere Mono-, Di- und Triethanolamin vor. Die Menge der anionischen Tenside ist in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht größer als die Menge der nichtionischen Tenside insgesamt, insbesondere beträgt sie weniger als die Hälfte der nichtionischen Tenside. Ein bevorzugter Gehalt liegt zwischen 5 und 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

Als kationische Tenside sind insbesondere die quartären Ammoniumverbindungen zu nennen, die am Stickstoff neben drei kürzeren Alkylresten mit jeweils nicht mehr als 2 C-Atomen einen langkettigen Alkylrest mit 10 bis 18 C-Atomen aufweisen. Dabei können zwei oder drei der kürzeren Alkylketten auch zu einem Ring, beispielsweise einem Pyridinring geschlossen sein. Beispiele derartiger Verbindungen sind N,N,N-Trimethyl-N-tetradecylammoniumchlorid und N,N-Dimethyl-N-hydroxyethyl-N-dodecylammoniumhydrogensulfat.

Bei den Betaintensiden handelt es sich vorwiegend um langkettige quartäre Ammoniumverbindungen, in denen einer der kürzeren Alkylsubstituenten eine anionische Gruppe, meist eine Carboxylgruppe, enthält. Ein Beispiel eines Betaintensids ist N,N-Dimethyl-N-kokosalkylaminoacetat.

Obwohl die erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise als Gerüstsubstanzen allein die kristallinen, schichtförmigen Natriumsilikate enthalten, können daneben in den Mitteln auch weitere organische und/oder anorganische, lösliche oder unlösliche Gerüstsubstanzen enthalten sein. Die Menge dieser zusätzlichen Gerüstsubstanzen liegt im allgemeinen nicht über der Menge an schichtförmigen Silikaten und beträgt vorzugsweise weniger als die Hälfte

dieser Silikate; insbesondere liegt die Menge zwischen 0,1 und 5 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel.

Als zusätzliche Gerüstsubstanz sind insbesondere die alkalisch reagierenden Salze, insbesondere Alkalisalze, die nicht nur Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden vermögen, sondern möglichst auch mit den Tensiden eine synergistische Steigerung der Waschkraft bewirken und ein Schmutztragevermögen besitzen, zu erwähnen. Von den anorganischen Salzen sind die wasserlöslichen Alkalimeta- oder Alkalipolyphosphate, insbesondere das Pentanatriumtriphosphat, immer noch von Bedeutung. Zu den organischen Buildersubstanzen gehören Sequestriermittel vom Typ der Aminopolycarbonsäuren, wie z. B. Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, sowie höhere Homologe. Geeignete phosphorhaltige organische Komplexbildner sind die wasserlöslichen Salze der Alkanpolyphosphonsäuren, Amino- und Hydroxyalkanpolyphosphonsäuren und Phosphonopolycarbonsäuren, wie z. B. die Verbindungen Methandiphosphonsäure, Dimethylaminomethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotrimethylenphosphonsäure, Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure, Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure. Diese Sequestriermittel können auch in kleineren Mengen als Stabilisatoren für Perverbindungen enthalten sein. Unter den organischen Gerüstsubstanzen sind die N- und P-freien, mit Calciumionen Komplexsalze bildenden Polycarbonsäuren von besonderer Bedeutung. Dazu gehören niedermolekulare Verbindungen, wie z. B. Citronensäure, 2,2'-Oxydibernsteinsäure oder Carboxymethyloxybernsteinsäure, und polymere Polycarbonsäuren mit einem Molekulargewicht von 350 bis etwa 1 500 000 in Form der wasserlöslichen Salze. Besonders bevorzugte polymere Polycarboxylate haben ein Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 175 000, und insbesondere im Bereich von 10 000 bis 100 000. Dazu gehören Verbindungen, wie z. B. Polyacrylsäure, Poly-alpha-hydroxyacrylsäure und Polymaleinsäure, sowie die Copolymerisate der entsprechenden monomeren Carbonsäuren untereinander, beispielsweise aus Acrylsäure und Maleinsäure, oder mit anderen ethylenisch ungesättigten Verbindungen, wie z. B. mit Vinylmethylether. Daneben sind auch die wasserlöslichen Salze der Polyglyoxylsäure zu erwähnen.

Als wasserunlösliche anorganische Gerüstsubstanzen kommen vor allem die in der deutschen Patentanmeldung DE 24 12 837 als Phosphatsubstitute für Wasch- und Reinigungsmittel näher beschriebenen feinteiligen synthetischen, gebundenes Wasser enthaltenden Natriumalumosilikate vom Zeolith-A-Typ in Betracht. Die kationenaustauschenden Natriumalumosilikate kommen in der üblichen hydratisierten, feinkristallinen Form zum Einsatz, d. h. sie weisen praktisch keine Teilchen größer als 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe von weniger als 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der DE 24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g. Brauchbar ist insbesondere der Zeolith NaA, ferner auch der Zeolith NaX und Mischungen aus NaA und NaX. Vorzugsweise werden die Zeolithe in den erfindungsgemäßen Mitteln aber nur dann eingesetzt, wenn keine anorganischen Peroxide, insbesondere Perborat, enthalten sind.

Geeignete anorganische, nicht komplexbildende Salze sind die - auch als "Waschalkalien" bezeichneten - Bicarbonate, Carbonate, Borate, Sulfate oder amorphen Silikate der Alkalien. Weitere Gerüstsubstanzen, die auch wegen ihrer hydrotropen Eigenschaften eingesetzt werden, sind die Salze der nicht kapillaraktiven, 2 bis 9 C-Atome enthaltenden Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Sulfocarbonsäuren, beispielsweise die Alkalisalze der Alkan-, Benzol-, Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonsäuren, der Sulfbenzoesäuren, Sulfophthalsäure, Sulfoessigsäure, Sulfobernsteinsäure sowie die Salze der Essigsäure oder Milchsäure.

Als Schaumregulatoren sind beispielsweise die Salze von Fettsäuren mit 20 bis 24 C-Atomen oder langkettige N-Alkylaminotriazine mit im wesentlichen 8 bis 18 C-Atomen im Alkylrest oder aliphatische C₁₈-C₄₀-Ketone zu nennen. Bevorzugt werden Paraffin- und Siliconöldispersionen, die gegebenenfalls mit mikrofeiner Kieselsäure konfektioniert sein können. Der Gehalt kann, beispielsweise bei Seifen, bis zu 5 Gew.-% des gesamten Mittels betragen, bei den Paraffinen und Siliconölen üblicherweise wesentlich weniger, beispielsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%.

Als Vergrauungsinhibitoren sind vor allem Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulosen und Mischether, wie

Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Methylcarboxymethylcellulose zu erwähnen, ferner Gemische verschiedener Celluloseether, insbesondere Gemische aus Carboxymethylcellulose und Methylcellulose.

Zur Stärkung der Bleichwirksamkeit der erfindungsgemäßen Mittel können diese neben anorganischem Peroxid Bleichaktivatoren enthalten. Es handelt sich dabei um Acylierungsmittel, die mit Wasserstoffperoxid in der Waschlauge zu Peroxycarbonsäuren bzw. deren Salzen reagieren. Beispiele gebräuchlicher Bleichaktivatoren sind Tetraacetylethylendiamin, Pentaacetylglucose und Diacetyldioxohexahydrotriazin. Neben N-Acylverbindungen und O-Acylverbindungen können auch Anhydride zum Einsatz kommen. Vorzugsweise werden solche Bleichaktivatoren verwendet, die im flüssigen Anteil des Waschmittels weitgehend ungelöst bleiben und deshalb überwiegend in suspendierter Form vorliegen. Die Mengen an Bleichaktivatoren beträgt vorzugsweise nicht mehr als 6 Gew.-%, insbesondere zwischen 2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

Für Waschmittel besonders geeignete optische Aufheller sind Alkalisalze 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 Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe tragen. Weiterhin kommen Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle in Frage, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis-(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls und 4-(4-Chlorstryl-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls.

Bei Waschkraftverstärkern handelt es sich um polare langkettige Verbindungen, die selbst keine oberflächenaktiven Eigenschaften besitzen, aber in der Lage sind, die Reinigungswirkung der in den Waschmitteln enthaltenen Tenside zu erhöhen. Beispiele derartiger Verbindungen sind Kokosamin + 2 EO und die Additionsprodukte aus Glycerin und langkettigem α -Olefin-epoxid.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und

Streptomyces griseus gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die Enzyme können in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel bietet keine Schwierigkeiten. Sie erfolgt im einfachsten Falle durch Mischen sämtlicher Bestandteile, wobei man zweckmäßigerweise zunächst die Bestandteile, die später die flüssige Phase bilden, vormischt und dann die zu suspendierenden Bestandteile in diese Flüssigkeit einträgt und homogen damit vermischt. Vorzugsweise geht man bei den festen Bestandteilen des Mittels bereits von Teilchengrößen aus, wie sie später im fertigen Mittel vorliegen sollen, doch ist es auch möglich, die Größe der suspendierten festen Teilchen nachträglich durch Naßvermahlung des fertigen Mittels weiter zu verkleinern. Die Viskosität des fertigen Mittels hängt in erster Linie vom Verhältnis fest/flüssig im fertigen Mittel und von der Viskosität der flüssigen Phase ab. Diese wiederum läßt sich durch Wahl geeigneter Bestandteile in weiten Grenzen variieren. So kann beispielsweise durch Zusatz organischer Lösungsmittel die Viskosität erniedrigt und durch Zusatz verdickend wirkender Bestandteile, wie etwa Seifen, die Viskosität erhöht werden. Flüssige erfindungsgemäße Mittel haben vorzugsweise Viskositäten zwischen etwa 1 000 und etwa 5 000 mPas, insbesondere zwischen etwa 2 000 und etwa 4 000 mPas, wobei die Viskosität mit Hilfe eines Brookfield-Viskosimeters bei 20 °C gemessen wird. Die Viskositäten der Waschmittel in Pastenform, die wegen ihrer besonders hohen physikalischen Stabilität bevorzugt werden, gehen weit darüber hinaus.

Die erfindungsgemäßen Mittel sind in erster Linie für den Einsatz in der Textilwäsche bestimmt. Je nach Gehalt an Wirkstoffen können sie dabei als Alleinwaschmittel oder aber als Waschzusatzmittel eingesetzt werden. Sie eignen sich aber bei entsprechender Wahl der Wirkstoffe auch zur Reinigung von harten Oberflächen im Haushalt oder im gewerblichen Bereich. Bedingt durch die Stabilität der Suspensionen lassen sich die Mittel auch automatisch dosieren.

11

Beispiele

Die im folgenden beschriebenen pastenförmigen Waschmittel A und B wurden in Ansätzen von je 50 g durch zusammenwiegen aller Komponenten und Homogenisierung der Gemische in einer keramischen Kugelmühle (Laufzeit 5 Minuten) hergestellt.

Inhaltsstoffe	Gehalt in Gewichtsprozent	
	A	B
Kristallines schichtförmiges Disilikat (delta-Form) (SKS 6, Hoechst AG)	19,1	21,1
Nichtionisches Tensid Dehydol LST 80/20 (Henkel)	10,5	18,0
Polyethylenglykol 400	5,3	5,4
C _{12/13} -Alkylbenzolsulfonat-Na (55 %ige wäßrige Paste)	33,3	14,5
Natriumperborattetrahydrat	31,8	22,0
Natriumcarbonat	—	9,0
Acrylsäure-Maleinsäure-copolymerisat (Sokalan CP5, BASF)	—	5,0
Talgfettsäure-Na-Seife	—	5,0

Beide Waschmittel wurden 4 Wochen bei 40 °C in geschlossenen Polyethylenbeuteln gelagert. Nach dieser Zeit waren keinerlei Anzeichen für eine Phasentrennung zu erkennen. Der Erhalt der kristallinen schichtförmigen

12

Struktur des Disilikats ließ sich mit Hilfe der Röntgenreflexe nachweisen.
Ein Verlust an Aktivsauerstoff konnte durch manganometrische Titration
nicht festgestellt werden.

Patentansprüche

1. Flüssiges oder pastenförmiges Waschmittel, enthaltend kristallines, schichtförmiges Natriumsilikat der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, in der M Natrium oder Wasserstoff, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 bedeuten, suspendiert in einer flüssigen Phase, die nichtionische Tenside der Formel $\text{R}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n\text{OH}$, in der R einen langkettigen primären oder sekundären Alkylrest mit 8 bis 20 C-Atomen und n eine Zahl zwischen 3 und 20 bedeuten, sowie gegebenenfalls organische Lösungsmittel aus der Gruppe der Glykole und Glykolether sowie Glycerin, und nicht mehr als 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, an Wasser enthält.
2. Waschmittel nach Anspruch 1, in dem das kristalline, schichtförmige Natriumsilikat der Formel $\text{NaMSi}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ entspricht.
3. Waschmittel nach Anspruch 2, in dem als kristallines, schichtförmiges Natriumsilikat die beta- und/oder die delta-Modifikation des $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ enthalten ist.
4. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, in dem der Wassergehalt nicht mehr als 20 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% beträgt.
5. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend
 - 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% kristallines, schichtförmiges Natriumsilikat,
 - 10 bis 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% nichtionisches Tensid der Formel (I),
 - 5 bis 30, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% anorganisches Peroxid,
 - 0 bis 30, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% organisches Lösungsmittel,
 - 0 bis 30, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% Wasser und
 - 0 bis 50, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% an sonstigen üblichen Waschmittelinhaltsstoffen.

17

6. Waschmittel nach Anspruch 5, in dem das nichtionische Tensid aus der Gruppe der Additionsprodukte aus 4 bis 10 mol Ethylenoxid und 1 Mol langkettigem Alkohol mit 10 bis 18 C-Atomen ausgewählt ist.

7. Waschmittel nach Anspruch 5, in dem das anorganische Peroxid aus der Gruppe Natriumperboratmonohydrat, Natriumpercarbonat und deren Mischungen ausgewählt ist.

8. Waschmittel nach Anspruch 5 in Pastenform.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 92/00545

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁵ C11D3/12; C11D1/72		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵	C11D	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	EP,A,0 395 976 (HENKEL KGAA.) 7 November 1990 see page 3, line 30 - line 38; claim 1 ---	1,6
A	US,A,4 409 136 (B. CHENG) 11 October 1983 see column 5, line 47 - column 6, line 4; claim 1 ---	1,6
A	EP,A,0 244 796 (HENKEL KGAA.) 11 November 1987 see claims 1,2; examples ---	1,6
A	EP,A,0 337 217 (HOECHST AG.) 18 October 1989 cited in the application see claims 1-3,6; example 2 ---	1-3,5,7
A	EP,A,0 263 520 (HOECHST AG.) 13 April 1988 see page 3, line 25 - line 50; claim 1 -----	1-3
* Special categories of cited documents: ¹⁰ "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 "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		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
10 July 1992 (10-07-92)		16 July 1992 (16-07-92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9200545
SA 57120**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 10/07/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0395976	07-11-90	DE-A- 3914504 WO-A- 9013623	08-11-90 15-11-90
US-A-4409136	11-10-83	None	
EP-A-0244796	11-11-87	DE-A- 3615544 JP-A- 62268871 US-A- 4931063	12-11-87 21-11-87 05-06-90
EP-A-0337217	18-10-89	DE-A- 3812556 JP-A- 2097600 US-A- 5078895	26-10-89 10-04-90 07-01-92
EP-A-0263520	13-04-88	DE-A- 3634279	11-08-88

I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC
 Int.Kl. 5 C11D3/12; C11D1/72

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETERecherchierter Mindestprüfstoff ⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C11D

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹

Art. ¹⁰	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP,A,0 395 976 (HENKEL KGAA.) 7. November 1990 siehe Seite 3, Zeile 30 - Zeile 38; Anspruch 1 ---	1,6
A	US,A,4 409 136 (B. CHENG) 11. Oktober 1983 siehe Spalte 5, Zeile 47 - Spalte 6, Zeile 4; Anspruch 1 ---	1,6
A	EP,A,0 244 796 (HENKEL KGAA.) 11. November 1987 siehe Ansprüche 1,2; Beispiele ---	1,6
A	EP,A,0 337 217 (HOECHST AG.) 18. Oktober 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-3,6; Beispiel 2 ---	1-3,5,7
A	EP,A,0 263 520 (HOECHST AG.) 13. April 1988 siehe Seite 3; Zeile 25 - Zeile 50; Anspruch 1 ---	1-3

¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann 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 nahelegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. JULI 1992

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16. 07. 92

Internationale Recherchenbehörde

EUROPAISCHES PATENTAMT

Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten

SERBETSOGLOU A.

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9200545
SA 57120

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10/07/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0395976	07-11-90	DE-A- 3914504 WO-A- 9013623	08-11-90 15-11-90
US-A-4409136	11-10-83	Keine	
EP-A-0244796	11-11-87	DE-A- 3615544 JP-A- 62268871 US-A- 4931063	12-11-87 21-11-87 05-06-90
EP-A-0337217	18-10-89	DE-A- 3812556 JP-A- 2097600 US-A- 5078895	26-10-89 10-04-90 07-01-92
EP-A-0263520	13-04-88	DE-A- 3634279	11-08-88

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82