



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 003 826 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**25.02.2004 Patentblatt 2004/09**

(51) Int Cl.7: **C11D 3/33**, C11D 3/12,  
C11D 3/08, C11D 3/10,  
C11D 3/06

(21) Anmeldenummer: **98942573.1**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP1998/004486**

(22) Anmeldetag: **20.07.1998**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 1999/006513 (11.02.1999 Gazette 1999/06)**

(54) **FESTE TEXTILWASCHMITTEL-FORMULIERUNG AUF BASIS VON GLYCIN-N,N-DIESSIGSÄURE-DERIVATEN MIT STARK REDUZIERTEM ANTEIL AN WEITEREN ANIONISCHEN TENSIDEN**

SOLID TEXTILE DETERGENT FORMULATION BASED ON GLYCIN-N, N- DIACETIC ACID DERIVATIVES WITH A HIGHLY REDUCED PROPORTION OF OTHER ANIONIC SURFACTANTS  
FORMULATION DETERGENTE SOLIDE POUR TEXTILES A BASE DE DERIVES D'ACIDE N,N-DIACETIQUE DE GLYCINE A TENEUR FORTEMENT REDUITE EN AUTRES TENSIOACTIFS ANIONIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB IT**

(30) Priorität: **30.07.1997 DE 19732689**  
**20.02.1998 DE 19807105**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**31.05.2000 Patentblatt 2000/22**

(73) Patentinhaber: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**  
**67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **DETERING, Jürgen**  
**D-67117 Limburgerhof (DE)**

- **BAUR, Richard**  
**D-67112 Mutterstadt (DE)**
- **BERTLEFF, Werner**  
**D-68519 Viernheim (DE)**
- **RAHM, Rainer**  
**D-67071 Ludwigshafen (DE)**
- **OETTER, Günter**  
**D-67227 Frankenthal (DE)**
- **EHLE, Beate**  
**D-67071 Ludwigshafen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 882 786** **WO-A1-94/29421**  
**WO-A1-97/19159** **WO-A1-97/27277**  
**WO-A1-97/27278**

**EP 1 003 826 B1**

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 eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine feste Textilwaschmittel-Formulierung aus anorganischen Buildern, Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten, gegebenenfalls geringen Mengen an weiteren anionischen Tensiden, nichtionischen Tensiden sowie gegebenenfalls weiteren üblichen Bestandteilen.

**[0002]** Tenside stellen als grenzflächenaktive Substanzen die wichtigste Gruppe der Waschmittelinhaltsstoffe dar. Ihr Anteil in herkömmlichen phosphatreduzierten oder phosphatfreien Pulverwaschmitteln liegt üblicherweise bei 10 bis 25 Gew.-%. Tenside bewirken das Ablösen von flüssigen (ölig) und festen Faseransammlungen während des Waschprozesses. Speziell die Waschwirkung der Aniontenside sinkt jedoch mit Zunahme der Wasserhärte. Deshalb werden Builder (Gerüststoffe) wie die Zeolithe eingesetzt, deren primäre Aufgabe es ist, durch Binden der für die Wasserhärte verantwortlichen Calcium- und Magnesiumionen die Waschleistung der Aniontenside zu erhöhen.

**[0003]** Eine Reihe von festen Ansammlungen enthält Erdalkalimetallionen, insbesondere Calciumionen. Das Herauslösen von Calciumionen führt zu einer Auflockerung des Schmutzgefüges und somit zu einer leichteren Schmutzablösung von der Faser. Tenside brauchen hier die Unterstützung von wasserlöslichen Komplexbildnern für Calcium.

**[0004]** Es bestand die Aufgabe, eine feste Textilwaschmittel-Formulierung bereitzustellen, in der der Anteil an herkömmlichen Aniontensiden drastisch reduziert ist und die eine waschaktive (grenzflächenaktive) Substanz enthält, die Calcium- und Magnesiumionen zu binden vermag.

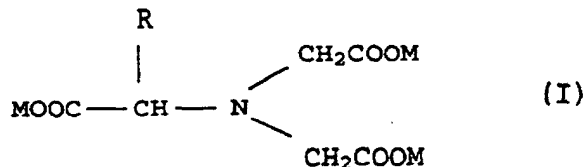
**[0005]** Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate stellen solche grenzflächenaktive Substanzen dar. Sie reduzieren die Oberflächenspannung des Waschwassers und wirken schmutzablösend. Sie komplexieren Ca- und Mg-Ionen, entfernen besonders gut Calcium-haltige Ansammlungen und unterstützen zusätzlich die anorganischen Builder in ihrer Aufgabe, das Waschwasser zu enthärten und den Aufbau von Gewebeinkrustationen zu verhindern.

**[0006]** Der Einsatz der genannten Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate in festen Textilwaschmittel-Formulierungen ist bereits aus der WO-A 97/19159 bekannt. In dieser Schrift werden feste Textilwaschmittel-Formulierungen beschrieben, die als organische Cobuilder bis zu 40 Gew.-% solcher Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate enthalten; weiterhin enthalten diese Textilwaschmittel-Formulierungen übliche Mengen an üblichen anionischen Tensiden, d.h. etwa 10 Gew.-% oder mehr.

**[0007]** Im Sinne der vorliegenden Erfindung wurde nun eine feste Textilwaschmittel-Formulierung gefunden, welche

(A) 1 bis 30 Gew.-% anorganische Builder auf Carbonat Basis 0 bis 8 Gew.-% anorganische Builder auf Basis von kristallinen oder amorphen Alumosilikaten und/oder kristallinen oder amorphen Silicaten und 0 bis 5 Gew.-% anorganische Builder auf Phosphat Basis,

(B) 1 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate der allgemeinen Formel I



in der

R für C<sub>5</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl oder C<sub>5</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkenyl, welche zusätzlich als Substituenten bis zu 5 Hydroxylgruppen, Sulfatgruppen, Sulfonatgruppen, Formylgruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxygruppen, Phenoxygruppen oder C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonylgruppen tragen und durch bis zu 5 nicht benachbarte Sauerstoffatome und/oder Stickstoffatome unterbrochen sein können, Alkoxyat-Gruppierungen der Formel -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-O-(A<sup>1</sup>O)<sub>m</sub>-(A<sup>2</sup>O)<sub>n</sub>-Y, in der A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> unabhängig voneinander 1,2-Alkylengruppen mit 2 bis 4 C-Atomen bezeichnen, Y Wasserstoff, C<sub>1</sub> bis C<sub>12</sub>-Alkyl, Phenyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl oder Sulfo bedeutet und k für die Zahl 1, 2 oder 3 sowie m und n jeweils für Zahlen von 0 bis 50 stehen, wobei die Summe aus m + n mindestens 4 betragen muß, Phenylalkylgruppen mit 5 bis 20 C-Atomen im Alkyl, wobei die bei den Bedeutungen für R genannten Phenylkerne noch zusätzlich als Substituenten bis zu drei C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen, Sulfogruppen oder C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonylgruppen tragen können, oder einen Rest der Formel



insbesondere geradkettige, von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren abgeleitete Reste, in Betracht. Beispiele für einzelne Reste R sind: n-Pentyl, iso-Pentyl, tert.-Pentyl, Neopentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, 3-Heptyl (abgeleitet von 2-Ethylhexansäure), n-Octyl, iso-Octyl (abgeleitet von iso-Nonansäure), n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, iso-Dodecyl (abgeleitet von iso-Tridecansäure), n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl, n-Eicosyl und n-Heptadecenyl (abgeleitet von Ölsäure). Es können für R auch Gemische auftreten, insbesondere solche, die sich von natürlich vorkommenden Fettsäuren und von synthetisch erzeugten technischen Säuren, beispielsweise durch Oxosynthese, ableiten.

**[0023]** Als C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylen-Brücken A dienen vor allem Polymethylengruppierungen der Formel -(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-, worin t eine Zahl von 5 bis 12, insbesondere von 5 bis 8 bezeichnet, d. h. Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Nonamethylen, Decamethylen, Undecamethylen und Dodecamethylen. Hexamethylen und Octamethylen werden hierbei besonders bevorzugt. Daneben können aber auch verzweigte C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylengruppen auftreten, z. B. -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>- oder -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

**[0024]** Die C<sub>5</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl- und Alkenylgruppen können bis zu 5, insbesondere bis zu 3 zusätzliche Substituenten der genannten Art tragen und durch bis zu 5, insbesondere bis zu 3 nicht benachbarte Sauerstoffatome und/oder Stickstoffatome unterbrochen sein. Beispiele für solche substituierten Alk(en)ylgruppen sind -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-COOCH<sub>3</sub>. Von Interesse sind auch substituierte Alk(en)ylgruppen der Formel -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-R', wobei R' die Bedeutung von R hat mit der Maßgabe, daß R' mindestens 3 C-Atome aufweist.

**[0025]** Als Alkoxyat-Gruppierungen kommen insbesondere solche in Betracht, bei denen m und n jeweils für Zahlen von 0 bis 30, vor allem von 0 bis 15 stehen. Die Summe aus m + n beträgt vorzugsweise mindestens 6, insbesondere mindestens 8. A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> bedeuten von Butylenoxid und vor allem von Propylenoxid und von Ethylenoxid abgeleitete Gruppen. Von besonderem Interesse sind reine Ethoxylate und reine Propoxylate, aber auch Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockstrukturen können auftreten.

**[0026]** Bei Substitution an den Phenylkernen treten vorzugsweise zwei (gleiche oder verschiedene) oder insbesondere ein einzelner Substituent auf.

**[0027]** Beispiele für Phenylalkylgruppen sind 5-Phenylpentyl, 6-Phenylhexyl, 8-Phenylloctyl, 10-Phenyldeacyl oder 12-Phenylododecyl.

**[0028]** Bei Substitution an Phenylkernen treten bevorzugt wasserlöslich machende Gruppen wie Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen oder Sulfogruppen auf.

**[0029]** Die Komponente (B) liegt in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel-Formulierung vorzugsweise in einer Menge von 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 3 bis 20 Gew.-%, vor.

**[0030]** Als anionische Tenside (C) sind im Prinzip alle von den Verbindungen I strukturell verschiedenen anionischen Tenside gemeint.

**[0031]** In der Ausführung beträgt in der erfindungsgemäßen festen Textilwaschmittel-Formulierung das Gew.-Verhältnis von (B) Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten I zu den anionischen Tensiden (C) 50:1 bis 1:2, vorzugsweise 20:1 bis 1:1 In diesem Verhältnisbereich ist die erfindungsgemäße Waschmittelformulierung besonders wirksam.

**[0032]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße feste Textilwaschmittel-Formulierung zwei oder mehr Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate der allgemeinen Formel I. Das vorliegende Gemisch aus den Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten I besteht dabei insbesondere aus zwei oder drei oder vier oder fünf Komponenten oder Hauptkomponenten. Solche Gemische sind in der erfindungsgemäßen festen Textilwaschmittel-Formulierung besonders wirksam, wenn sie aus Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten I bestehen, bei denen die Reste R aus verzweigten und/oder linearen C<sub>5</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylgruppen, vor allem verzweigten und/oder linearen C<sub>5</sub>-bis C<sub>15</sub>-Alkylgruppen, ausgewählt sind. Zur Erzeugung des besagten Gemisches können die Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate I einzeln oder gleich als vorgefertigte Mischung in die Textilwaschmittel-Formulierung eingearbeitet werden. Eine solche letztgenannte Mischung aus Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten I kann durch Mischen der einzelnen Komponenten hergestellt werden, sie kann aber auch direkt bei der Synthese der Verbindungen I anfallen. Beispielhaft hierfür sind die Produkte der Hydroformylierung von α-Olefinmischungen (Oxosynthese) mit anschließender Umsetzung dieses Gemisches aus linearen und verzweigten Aldehyden unterschiedlicher C-Kettenlänge zu den entsprechenden Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten zu nennen.

**[0033]** Es ist festzustellen, daß die beschriebenen Gemische aus Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten nicht nur in der erfindungsgemäßen festen Textilwaschmittel-Formulierung besonders wirksam sind, sondern generell in festen Textilwaschmittel-Formulierungen, beispielsweise in einer Formulierung, die 1 bis 43 Gew.-% anorganische Builder auf Basis von kristallinen oder amorphen Alumosilicaten, kristallinen oder amorphen Silicaten, Carbonaten und/oder Phosphaten gemäß Anspruch 1, 0,1 bis 25 Gew.-% (vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%) des besagten Gemisches aus Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten I, 1 bis 40 Gew.-% (vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%) anionische Tenside, 0,5 bis 30 Gew.-% (vorzugsweise 3 bis 12 Gew.-%) nichtionische Tenside und gegebenenfalls 0,5 bis 20 Gew.-% (vorzugsweise 1 bis 12 Gew.-%) weitere organische Cobuilder in Form von niedermolekularen, oligomeren oder polymeren Carbonsäuren oder Phosphonsäuren oder deren Salzen enthält. Daneben können natürlich weitere übliche Komponenten wie Bleich-

mittel, Bleichaktivatoren, Enzyme etc. in den hierfür üblichen Mengen enthalten sein. Derartige feste Textilwaschmittel-Formulierungen sind beispielsweise in der WO-A 97/19159 beschrieben.

**[0034]** Geeignete anionische Tenside (C) sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. C<sub>9</sub>- bis C<sub>11</sub>-Alkoholsulfate, C<sub>12</sub>- bis C<sub>14</sub>-Alkoholsulfate, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholsulfate, Laurylsulfat, Cetylsulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylsulfat und Talgfettalkoholsulfat.

**[0035]** Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte ethoxylierte C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole (Alkylethersulfate) bzw. deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst einen C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-, vorzugsweise einen C<sub>10</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkohol z. B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid, wobei man pro Mol Alkohol 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 20 Mol Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche alkoxylierte C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole, die Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid oder Ethylenoxid und Propylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die alkoxylierten C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung enthalten. Je nach Art des Alkoxylierungskatalysators kann man Alkylethersulfate mit breiter oder enger Alkylenoxid-Homologen-Verteilung erhalten.

**[0036]** Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkansulfonate wie C<sub>8</sub> bis C<sub>24</sub>-, vorzugsweise C<sub>10</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkansulfonate sowie Seifen wie beispielsweise die Na- und K-Salze von C<sub>8</sub>- bis C<sub>24</sub>-Carbonsäuren.

**[0037]** Weitere geeignete anionische Tenside sind lineare C<sub>8</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylbenzolsulfonate ("LAS"), vorzugsweise lineare C<sub>9</sub>- bis C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate und -Alkyltoluolsulfonate.

**[0038]** Weiterhin eignen sich als anionische Tenside (C) noch C<sub>8</sub>- bis C<sub>24</sub>-Olefinsulfonate und -disulfonate, welche auch Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten bzw. -disulfonate darstellen können, Alkylestersulfonate, sulfonierte Polycarbonsäuren, Alkylglycerinsulfonate, Fettsäureglycerinestersulfonate, Alkylphenolpolyglykoethersulfate, Paraffinsulfonate mit ca. 20 bis ca. 50 C-Atomen (basierend auf aus natürlichen Quellen gewonnenem Paraffin oder Paraffingemischen), Alkylphosphate, Acylisethionate, Acyltaurate, Acylmethyltaurate, Alkylbernsteinsäuren, Alkenylbernsteinsäuren oder deren Halbestere oder Halbamide, Alkylsulfobernsteinsäuren oder deren Amide, Mono- und Diester von Sulfobernsteinsäuren, Acylsarkosinate, sulfatierte Alkylpolyglucoside, Alkylpolyglykolcarboxylate sowie Hydroxyalkylsarkosinate.

**[0039]** Die anionischen Tenside werden dem waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen in diesen Salzen sind Alkalimetallionen wie Natrium, Kalium und Lithium und Ammoniumsalze wie z. B. Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl) ammoniumsalze.

**[0040]** Die Komponente (C) liegt in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel-Formulierung vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 4 Gew.-%, vor, Beispiele für häufig eingesetzte Mengen sind 0 bis 0,3 Gew.-%, 0,5 Gew.-%, 1,5 Gew.-%, 2 Gew.-%, 2,5 Gew.-% und 3,5 bis 4,5 Gew.-%.

**[0041]** Man kann einzelne anionische Tenside oder eine Kombination unterschiedlicher Aniontenside einsetzen. Es können anionische Tenside aus nur einer Klasse zum Einsatz gelangen, beispielsweise nur Fettalkoholsulfate oder nur Alkylbenzolsulfonate, man kann aber auch Tensidmischungen aus verschiedenen Klassen verwenden, z.B. eine Mischung aus Fettalkoholsulfaten und Alkylbenzolsulfonaten.

**[0042]** Durch Einsatz der biologisch abbaubaren und zusätzlich inkrustationsinhibierend wirkenden Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate I ist es auch möglich, den Anteil an anorganischen Buildern (A) (insbesondere Alumosilicate, Silicate) zu reduzieren und somit konzentriertere Waschmittelformulierungen bereitzustellen, die einen höheren Anteil an biologisch abbaubaren Komponenten enthalten.

**[0043]** Demgemäß enthält die erfindungsgemäße feste Textilwaschmittel-Formulierung einen stark reduzierten Anteil an Silicat-Buildern, nämlich:

1 bis 30 Gew.-%,	vorzugsweise 5 bis 27 Gew.-%, anorganische Builder auf Carbonat-Basis,
0 bis 8 Gew.-%,	insbesondere 2 bis 6 Gew.-%, oder vorzugsweise 0 bis 0,5 Gew.-%, anorganische Builder auf Basis von kristallinen oder amorphen Alumosilicaten und/oder kristallinen oder amorphen Silicaten und
0 bis 5 Gew.-%,	vorzugsweise 0,05 bis 2 Gew.-%, anorganische Builder auf Phosphat-Basis.

**[0044]** Als nichtionische Tenside (D) eignen sich beispielsweise alkoxylierte C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole wie Fettalkoholalkoxylylate oder Oxoalkoholalkoxylylate. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tenside einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylenoxids addiert enthalten. Auch hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statistischer Verteilung enthalten. Pro Mol Alkohol verwendet man 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylenoxids. Vorzugsweise setzt man als Alkylenoxid Ethylenoxid ein. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18

Kohlenstoffatome. Je nach Art des Alkoxylierungskatalysators kann man Alkoxylate mit breiter oder enger Alkylenoxid-Homologen-Verteilung erhalten.

**[0045]** Eine weitere Klasse geeigneter nichtionischer Tenside sind Alkylphenolalkoxylate wie Alkylphenoethoxylate mit C<sub>6</sub> bis C<sub>14</sub>-Alkylketten und 5 bis 30 Mol Alkylenoxideinheiten.

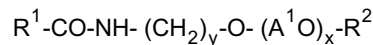
**[0046]** Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten meist 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

**[0047]** Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide. der allgemeinen Strukturen



wobei B<sub>1</sub> ein C<sub>6</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyl, B<sup>2</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und D ein Polyhydroxyalkyl-Rest mit 5 bis 12 C-Atomen und mindestens 3 Hydroxygruppen ist. Vorzugsweise steht B<sup>1</sup> für C<sub>10</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, B<sup>2</sup> für CH<sub>3</sub> und D für einen C<sub>5</sub>- oder C<sub>6</sub>-Rest. Beispielsweise erhält man derartige Verbindungen durch die Acylierung von reduzierend aminierten Zuckern mit Säurechloriden von C<sub>10</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren.

**[0048]** Weitere in Betracht kommende nichtionische Tenside sind die aus der WO-A 95/11225 bekannten endgruppenverschlossenen Fettsäureamidalkoxylate der allgemeinen Formel



in der

- R<sup>1</sup> einen C<sub>5</sub>- bis C<sub>21</sub>-Alkyl- oder Alkenylrest bezeichnet,
- R<sup>2</sup> eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe bedeutet,
- A<sup>1</sup> für C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylen steht,
- y die Zahl 2 oder 3 bezeichnet und
- x einen Wert von 1 bis 6 hat.

**[0049]** Beispiele für solche Verbindungen sind die Umsetzungsprodukte von n-Butyltriglykolamin der Formel H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> mit Dodecansäuremethylester oder die Reaktionsprodukte von Ethyltetraglykolamin der Formel H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> mit einem handelsüblichen Gemisch von gesättigten C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fettsäuremethylestern.

**[0050]** weiterhin eignen sich als nichtionische Tenside (D) noch Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid (Pluronic®- und Tetronic®-Marken der BASF), Polyhydroxy- oder Polyalkoxyfettsäurederivate wie Polyhydroxyfettsäureamide, N-Alkoxy- oder N-Aryloxypolyhydroxyfettsäureamide, Fettsäureamidethoxyate, insbesondere endgruppenverschlossene, sowie Fettsäurealkanolamidalkoxyate.

**[0051]** Die Komponente (D) liegt in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel-Formulierung vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 3 bis 30 Gew.-%, vor allem 5 bis 25 Gew.-%, vor.

**[0052]** Man kann einzelne nichtionische Tenside oder eine Kombination unterschiedlicher Niotenside einsetzen. Es können nichtionische Tenside aus nur einer Klasse zum Einsatz gelangen, insbesondere nur alkoxylierte C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole, man kann aber auch Tensidmischungen aus verschiedenen Klassen verwenden.

**[0053]** In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung zusätzlich zu den anorganischen Buildern (A) 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% organische Cobuilder (E) in Form von niedermolekularen, oligomeren oder polymeren Carbonsäuren, insbesondere Polycarbonsäuren, oder Phosphonsäuren oder deren Salzen, insbesondere Na- oder K-salzen.

**[0054]** Geeignete niedermolekulare Carbonsäuren oder Phosphonsäuren für (E) sind beispielsweise:

- Phosphonsäuren wie z.B. 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylen-diamintetra(methylenphosphonsäure), Hexamethylen-diamintetra(methylenphosphonsäure) und Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure);

## EP 1 003 826 B1

C<sub>4</sub>- bis C<sub>20</sub>-Di-, -Tri- und -Tetracarbonsäuren wie z. B. Bernsteinsäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentantetracarbonsäure und Alkyl- und Alkenylbersteinsäuren mit C<sub>2</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkyl- bzw. -Alkenyl-Resten;

5 C<sub>4</sub>- bis C<sub>20</sub>-Hydroxycarbonsäuren wie z. B. Äpfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Glutarsäure, Citronensäure, Lactobionsäure und Saccharosemono-, di- und tricarbonsäure;

Aminopolycarbonsäuren wie z. B. Nitrilotriessigsäure, β-Alanindiessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Serindiessigsäure, Isoserindiessigsäure, Alkylethylendiamintriacetate, N,N-bis (Carboxymethyl)glutaminsäure, Ethylendiamindibernsteinsäure und N-(2-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure, Methyl- und Ethylglycindiessigsäure.

**[0055]** Geeignete oligomere oder polymere Carbonsäuren für (E) sind beispielsweise:

15 Oligomaleinsäuren, wie sie beispielsweise in EP-A 451508 und EP-A 396303 beschrieben sind;

Co- und Terpolymere ungesättigter C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, wobei als Comonomere monoethylenisch ungesättigte Monomere

aus der Gruppe (i) in Mengen von bis zu 95 Gew.-%,

aus der Gruppe (ii) in Mengen von bis zu 60 Gew.-% und

20 aus der Gruppe (iii) in Mengen von bis zu 20 Gew.-%

einpolymerisiert sein können.

**[0056]** Als ungesättigte C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure geeignet. Bevorzugt wird Maleinsäure.

25 **[0057]** Die Gruppe (i) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure. Bevorzugt werden aus der Gruppe (i) Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt.

**[0058]** Die Gruppe (ii) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Olefine, Vinylalkylether mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, Styrol, Vinylester von C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäuren, (Meth)acrylamid und Vinylpyrrolidon. Bevorzugt werden aus der Gruppe (ii) C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Olefine, Vinylalkylether mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, Vinylacetat und Vinylpropionat eingesetzt.

30 **[0059]** Die Gruppe (iii) umfaßt (Meth)acrylester von C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoholen, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamide von C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Aminen, N-Vinylformamid und N-Vinylimidazol.

**[0060]** Falls die Polymeren der Gruppe (ii) Vinylester einpolymerisiert enthalten, können diese auch teilweise oder vollständig zu Vinylalkohol-Struktureinheiten hydrolysiert vorliegen. Geeignete Copolymeren sind beispielsweise aus US-A 3887806 sowie DE-A 4313909 bekannt.

**[0061]** Als Copolymere von Dicarbonsäuren eignen sich für die Komponente (E) vorzugsweise:

40 Copolymere von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis 10:90 bis 95:5, besonders bevorzugt solche im Gewichtsverhältnis 30:70 bis 90:10 mit Molmassen von 1000 bis 150000;

Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und einem Vinylester einer C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Carbonsäure im Gewichtsverhältnis 10 (Maleinsäure) :90 (Acrylsäure + Vinylester) bis 95 (Maleinsäure) :10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gew.-Verhältnis von Acrylsäure zum Vinylester im Bereich von 30:70 bis 70:30 variieren kann;

45 Copolymere von Maleinsäure mit C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Olefinen im Molverhältnis 40:60 bis 80:20, wobei Copolymere von Maleinsäure mit Ethylen, Propylen oder Isobuten im Molverhältnis 50:50 besonders bevorzugt sind.

**[0062]** Pfropfpolymeren ungesättigter Carbonsäuren auf niedermolekulare Kohlenhydrate oder hydrierte Kohlenhydrate, vgl. US-A 5227446, DE-A 4415623 und DE-A 4313909, eignen sich ebenfalls als Komponente (E).

50 **[0063]** Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure sowie Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure, die in Mengen von 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die zu pfpfende Komponente, aufgefropft werden.

**[0064]** Zur Modifizierung können zusätzlich bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die zu pfpfende Komponente, weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert vorliegen. Geeignete modifizierende Monomere sind die oben genannten Monomere der Gruppen (ii) und (iii).

55 **[0065]** Als Pfropfgrundlage sind abgebaute Polysaccharide wie z. B. saure oder enzymatisch abgebaute Stärken, Inuline oder Zellulose, Eiweißhydrolysate und reduzierte (hydrierte oder hydrierend aminierte) abgebaute Polysaccharide wie z. B. Mannit, Sorbit, Aminosorbit und N-Alkylglucamin geeignet sowie auch Polyalkylenglycole mit Molmassen

mit bis zu  $M_w = 5000$  wie z. B. Polyethylenglycole, Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Butylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Propylenoxid/Butylenoxid-Blockcopolymere und alkoxylierte ein- oder mehrwertige  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkohole, vgl. US-A 5756456.

**[0066]** Als Komponente (E) geeignete Polyglyoxylsäuren sind beispielsweise beschrieben in EP-B 001004, US-A 5399286, DE-A 4106355 und EP-A 656914. Die Endgruppen der Polyglyoxylsäuren können unterschiedliche Strukturen aufweisen.

**[0067]** Als Komponente (E) geeignete Polyamidocarbonsäuren und modifizierte Polyamidocarbonsäuren sind beispielsweise bekannt aus EP-A 454126, EP-B 511037, WO-A 94/01486 und EP-A 581452.

**[0068]** Als Komponente (E) verwendet man insbesondere auch Polyasparaginsäuren oder Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren,  $C_4$ - $C_{25}$ -Mono- oder -Dicarbonsäuren und/oder  $C_4$ - $C_{25}$ -Monoo- oder -Diaminen. Besonders bevorzugt werden in phosphorhaltigen säuren hergestellte, mit  $C_6$ - $C_{22}$ -Mono- oder -Dicarbonsäuren bzw. mit  $C_6$ - $C_{22}$ -Mono- oder -Diaminen modifizierte Polyasparaginsäuren eingesetzt.

**[0069]** Als Komponente (E) eignen sich weiterhin Iminobernsteinsäure, Oxydibernsteinsäure, Aminopolycarboxylate, Alkylpolyaminocarboxylate, Aminopolyalkylenphosphonate, Polyglutamate, hydrophob modifizierte Citronensäure wie z.B. Agaricinsäure, Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure, N-Acylethylendiamintriacetate wie Lauroylethylendiamintriacetat und Alkylamide der Ethylendiamintetraessigsäure wie EDTA-Talgamid.

**[0070]** Weiterhin können, auch oxidierte Stärken als organische Cobuilder verwendet werden.

**[0071]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung zusätzlich 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 27 Gew.-%, vor allem 10 bis 23 Gew.-% Bleichmittel (F) in Form von Percarbonsäuren, z. B. Diperoxododecandicarbonsäure, Phthalimidopercarbonsäure oder Monoperoxophthalsäure oder -terephthalsäure, Addukten von Wasserstoffperoxid an anorganische Salze, z.B. Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperborat-Tetrahydrat, Natriumcarbonat-Perhydrat oder Natriumphosphat-Perhydrat, Addukten von Wasserstoffperoxid an organische Verbindungen, z.B. Harnstoff-Perhydrat, oder von anorganischen Peroxosalzen, z. B. Alkalimetallpersulfaten, oder -peroxodisulfaten, gegebenenfalls in Kombination mit 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-%, Bleichaktivatoren (G). Bei Color-Waschmitteln wird das Bleichmittel (F) (wenn vorhanden) in der Regel ohne Bleichaktivator (G) eingesetzt, ansonsten sind üblicherweise Bleichaktivatoren (G) mit vorhanden.

**[0072]** Als Bleichaktivatoren (G) eignen sich:

- polyacylierte Zucker, z. B. Pentaacetylglucose;
- Acyloxybenzolsulfonsäuren und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z. B. Natrium-p-nonanoyloxybenzolsulfonat oder Natrium-p-benzoyloxybenzolsulfonat;
- N,N-diacylierte und N,N,N',N'-tetraacylierte Amine, z. B. N,N,N',N'-Tetraacetyl-methylendiamin und -ethylendiamin (TAED), N,N-Diacetylanilin, N,N-Diacetyl-p-toluidin oder 1,3-diacylierte Hydantoine wie 1,3-Diacetyl-5,5-dimethylhydantoin;
- N-Alkyl-N-sulfonylcarbonamide, z. B. N-Methyl-N-mesylacetamid oder N-Methyl-N-mesylbenzamid;
- N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole oder Urazole, z. B. Monoacetyl-maleinsäurehydrazid;
- O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine, z.B. O-Benzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinylhydroxylamin oder O,N,N-Triacetylhydroxylamin;
- N,N'-Diacylsulfurylamide, z. B. N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetylsulfurylamid oder N,N'-Diethyl-N,N'-dipropionylsulfurylamid;
- acylierte Lactame wie beispielsweise Acetylcaprolactam, Octanoylcaprolactam, Benzoylcaprolactam oder Carbonylbiscaprolactam;
- Anthranilderivate wie z.B. 2-Methylantranil oder 2-Phenylantranil;
- Triacylcyanurate, z.B. Triacetylcyanurat oder Tribenzoylcyanurat;
- Oximester und Bisoximester wie z.B. O-Acetylacetonoxim oder Bisisopropyliminocarbonat;
- Carbonsäureanhydride, z. B. Essigsäureanhydrid, Benzoesäureanhydrid, m-Chlorbenzoesäureanhydrid oder Pht-

halsäureanhydrid;

- Enolester wie z.B. Isopropenylacetat;
- 5 - 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazoline, z. B. 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxyimidazolin;
- Tetraacetylglycoluril und Tetrapropionylglycoluril;
- diacylierte 2,5-Diketopiperazine, z.B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin;
- 10 - ammoniumsubstituierte Nitrile wie z.B. N-Methylmorpholiniumacetonitrilmethylsulfat;
- Acylierungsprodukte von Propylendiharnstoff und 2,2-Dimethylpropylendiharnstoff, z. B. Tetraacetylpropylendi-  
harnstoff;
- 15 -  $\alpha$ -Acyloxypolyacrylmalonamide, z. B.  $\alpha$ -Acetoxy-N,N-diacetylmalonamid;
- Diacyl-dioxohexahydro-1,3,5-triazine, z. B. 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin;
- 20 - Benz-(4h)1,3-oxazin-4-one mit Alkylresten, z. B. Methyl, oder aromatischen Resten z. B. Phenyl, in der 2-Position.

**[0073]** Das beschriebene Bleichsystem aus Bleichmitteln und Bleichaktivatoren kann gegebenenfalls noch Bleichkatalysatoren enthalten. Geeignete Bleichkatalysatoren sind beispielsweise quaternierte Imine und Sulfonylamine, die beispielsweise beschrieben sind in US-A 5 360 569 und EP-A 453 003. Besonders wirksame Bleichkatalysatoren sind Mangankomplexe, die beispielsweise in der WO-A 94/21777 beschrieben sind. Solche Verbindungen werden im Falle ihres Einsatzes in den Waschmitteln-Formulierungen höchstens in Mengen bis 1,5 Gew.-%, insbesondere bis 0,5 % Gew.-%, im Falle von sehr aktiven Mangankomplexen in Mengen bis zu 0,1 Gew.-%, eingearbeitet.

**[0074]** Neben dem beschriebenen Bleichsystem aus Bleichmitteln, Bleichaktivatoren und gegebenenfalls Bleichkatalysatoren ist für die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung auch die Verwendung von Systemen mit enzymatischer Peroxidfreisetzung oder von photoaktivierten Bleichsystemen möglich.

**[0075]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung zusätzlich 0,05 bis 4 Gew.-% Enzyme (H). Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Enzyme sind Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen. Von den Enzymen werden vorzugsweise Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, insbesondere vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-%, des konfektionierten Enzyms zugesetzt. Geeignete Proteasen sind z. B. Savinase und Esperase (Hersteller: Novo Nordisk). Eine geeignete Lipase ist z. B. Lipolase (Hersteller: Novo Nordisk). Eine geeignete Cellulase ist z. B. Celluzym (Hersteller: Novo Nordisk). Auch die Verwendung von Peroxidasen zur Aktivierung des Bleichsystems ist möglich. Man kann einzelne Enzyme oder eine Kombination unterschiedlicher Enzyme einsetzen. Gegebenenfalls kann die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung noch Enzymstabilisatoren, z. B. Calciumpropionat, Natriumformiat oder Borsäuren oder deren Salze, und/oder Oxidationsverhinderer enthalten.

**[0076]** Die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung kann neben den genannten Hauptkomponenten (A) bis (H) noch folgende weitere übliche Zusätze in den hierfür üblichen Mengen enthalten:

- kationische Tenside, üblicherweise in einer Menge bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, beispielsweise  $C_8$ - bis  $C_{16}$ -Dialkyldimethylammoniumhalogenide, Dialkoxydimethylammoniumhalogenide oder Imidazoliumsalze mit langkettigem Alkylrest;
- amphotere Tenside, üblicherweise in einer Menge bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, beispielsweise Derivate von sekundären oder tertiären Aminen wie z.B.  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkylbetaine oder  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkylsulfobetaine oder Aminoxide wie Alkyldimethylaminoxide;
- 50 - Vergrauungsinhibitoren und Soil-Release-Polymere (Dabei handelt es sich z.B. um Polyester aus Polyethylenoxiden mit Ethylenglykol und/oder Propylenglykol und aromatischen Dicarbonsäuren oder aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren oder Polyester aus einseitig endgruppenverschlossenen Polyethylenoxiden mit zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen und Dicarbonsäuren. Derartige Polyester sind bekannt, vgl. beispielsweise US-A-3 557 039, GB-A-1 154 730, EP-A-0 185 427, EP-A-0 241 984, EP-A-0 241 985, EP-A-0 272 033 und US-A-5 142 020. Weitere geeignete Soil-Release-Polymere sind amphiphile Pfropf- oder Copolymere von Vinyl- und/oder Acryl-  
55 ester auf Polyalkylenoxiden, vgl. US-A-4 746 456, US-A-4 846 995, DE-A-3 711 299, US-A-4 904 408, US-A-4

846 994 und US-A-4 849 126, oder modifizierten Cellulosen wie z.B. Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Carboxymethylcellulose. Vergrauungsinhibitoren und Soil-Release-Polymere sind in den Waschmittelformulierungen zu 0,1 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise zu 0,2 bis 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,3 bis 1,2 Gew.-% enthalten. Bevorzugt eingesetzte Soil-Release-Polymere sind die aus der US-A-4 746 456 bekannten Pfropfpolymeren von Vinylacetat auf Polyethylenoxid der Molmasse 2500 - 8000 im Gewichtsverhältnis 1,2:1 bis 3,0:1, sowie handelsübliche Polyethylenterephthalat/Polyoxyethylenterephthalate der Molmasse 3000 bis 25000 aus Polyethylenoxiden der Molmasse 750 bis 5000 mit Terephthalsäure und Ethylenoxid und einem Molverhältnis von Polyethylenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat von 8:1 bis 1:1 und die aus der DE-A-44 03 866 bekannten Blockpolykondensate, die Blöcke aus (a) Ester-Einheiten aus Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 7500 und aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder Monohydroxymonocarbonsäuren und (b) Ester-Einheiten aus aromatischen Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen enthalten. Diese amphiphilen Blockcopolymerisate haben Molmassen von 1500 bis 25000.);

- Farbübertragungsinhibitoren, beispielsweise Homo- und Copolymerisate des N-Vinylpyrrolidons, des N-Vinylimidazols, des N-Vinylloxazolidons oder des 4-Vinylpyridin-N-oxids mit Molmassen von 15.000 bis 100.000 sowie vernetzte feinteilige Polymere auf Basis dieser Monomere mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 500, vorzugsweise 0,1 bis 250 µm;
- nichttensidartige Schaumdämpfer oder Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwaxse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure;
- Komplexbildner (auch in der Funktion von organischen Cobuildern);
- optische Aufheller;
- Polyethylenglykole;
- Parfüme oder Duftstoffe;
- Füllstoffe;
- anorganische Stellmittel, z. B. Natriumsulfat;
- Konfektionierhilfsmittel;
- Löslichkeitsverbesserer;
- Trübungs- und Perlglanzmittel;
- Farbstoffe;
- Korrosionsinhibitoren;
- Peroxidstabilisatoren;
- Elektrolyte.

**[0077]** Die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung ist fest, d. h. liegt üblicherweise pulver- oder granulatförmig oder in Extrudat- oder Tablettenform vor.

**[0078]** Die erfindungsgemäßen pulver- oder granulatförmigen Waschmittel können bis zu 60 Gew.-% anorganische Stellmittel enthalten. Üblicherweise wird hierfür Natriumsulfat verwendet. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Waschmittel aber arm an Stellmitteln und enthalten nur bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt nur bis zu 8 Gew.-% an Stellmitteln, insbesondere bei Kompakt- oder Ultrakompaktwaschmitteln. Die erfindungsgemäßen festen Waschmittel können unterschiedliche Schüttdichten im Bereich von 300 bis 1300 g/l, insbesondere von 550 bis 1200 g/l besitzen. Moderne Kompaktwaschmittel besitzen in der Regel hohe Schüttdichten und zeigen einen Granulataufbau. Zur erwünschten Verdichtung der Waschmittel können die in der Technik üblichen Verfahren eingesetzt werden.

**[0079]** Die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung wird nach üblichen Methoden hergestellt und gege-

## EP 1 003 826 B1

benenfalls konfektioniert.

**[0080]** Im folgenden werden typische Zusammensetzungen für Kompakt-Vollwaschmittel und Color-Waschmittel angegeben (die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht; die Angaben in Klammern bei den Zusammensetzungen (a) und (b) sind Vorzugsbereiche) :

5

(a) Zusammensetzung Kompakt-Vollwaschmittel (pulver- oder granulatförmig)

10

15

20

1-40% (2-30%) mind 5% (10%)	mindestens eines Glycin-N,N-diessigsäure-Derivats (B) mindestens eines anorganischen Builders (A) in Zusammensetzung und Mengen gemäß Anspruch 1
0-6% (0,1-4%)	mindestens eines anionischen Tensids (C)
0,5-50% (1-40%)	mindestens eines nichtionischen Tensids (D)
0-20% (0,5-10%)	mindestens eines organischen Cobuilders (E)
5-30% (10-23%)	eines anorganischen Bleichmittels (F)
0,01-15% (0,5-8%)	eines Bleichaktivators (G)
0-1,5% (0-0,5%)	eines Bleichkatalysators
0-5 % (0,2-2,5%)	eines Farbübertragungsinhibitors
0-2,5% (0,2-1,5%)	eines Soil-Release Polymers
0,05-4% (0,1-1,5%)	Enzym oder Enzymmischung (H)

Weitere übliche Zusätze:

25

Natriumsulfat, Komplexbildner, Phosphonate, optische Aufheller,  
Parfümole, Schaumdämpfer, Vergrauungsinhibitoren, Bleichstabilisatoren

(b) Zusammensetzung Color-Waschmittel (pulver- oder granulatförmig)

30

35

40

1-40% (2-30%) mind. 5% (10%)	mindestens eines Glycin-N,N-diessigsäure-Derivats (B) mindestens eines anorganischen Builders (A) in Zus.setzung und Mengen gemäß Anspruch 1
0-6% (0,1-4%)	mindestens eines anionischen Tensids (C)
0,5-50% (1-40%)	mindestens eines nichtionischen Tensids (D)
0-20% (0-10%)	mindestens eines organischen Cobuilders (E)
0-15% (0-5%)	eines anorganischen Bleichmittels (F)
0-5% (0-2,5%)	eines Farbübertragungsinhibitors
0,1-2% (0,2-1%)	Enzym oder Enzymmischung (H)
0-2,5% (0-1,5%)	Soil-Release-Polymer

Weitere übliche Zusätze:

45

Beispiele

**[0081]** Die Beispiele in Tabelle 1 und A-O und Q in Tabelle 4 fallen nicht unter den beanspruchten Bereich.

**[0082]** Wenn nichts anderes angegeben ist, beziehen sich sämtliche Prozentangaben auf das Gewicht.

50

Bestimmung des Primärwaschvermögens

**[0083]** Mit den in Tabelle 1 beschriebenen Waschmittelformulierungen (WM 1 bis 5) wurden die Primärwaschversuche durchgeführt. In Tabelle 2 sind die Waschbedingungen aufgeführt.

55

EP 1 003 826 B1

Tabelle 1

	WM1 [%]	WM 2 [%]	WM 3 [%]	WM 4 [%]	WM 5 [%]
lin. Alkylbenzolsulfonat	10,00	5,00			
C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Alkylsulfat		5,00		1,50	
C <sub>13</sub> -C <sub>15</sub> -Oxoalkohol x 7 EO	10,00	10,00	10,00	10,00	6,00
AGDA, Na-Salz			10,00	6,00	6,00
Seife	0,50	0,50		0,50	0,50
Zeolith A	36,00	36,00	36,00	36,00	36,00
Natriummetasilikat x 5 H <sub>2</sub> O	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
Natriumcarbonat	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00
Carboxymethylcellulose	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Natriumperboratmonohydrat	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
TAED	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
Natriumsulfat	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Wasser	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100

[0084] Die Abkürzungen in Tabelle 1 haben folgende Bedeutung:

TAED	Tetraacetylenylendiamin
AGDA	Alkylglycin-N,N-diessigsäure der Formel I mit R = linearem C <sub>7</sub> -Alkyl bis C <sub>15</sub> -Alkyl

Tabelle 2

Waschbedingungen Primärwaschvermögen	
Gerät	Launder-o-meter der Fa. Atlas, Chicago, USA
Waschflotte	250 ml
Waschdauer	30 Min. bei 60°C
Waschmitteldosierung	4,0 g/l
Wasserhärte	3 mmol/l Ca:Mg = 4:1
Flottenverhältnis	1:12,5
Prüfgewebe	WKF 10D, WKF 20D (WKF-Testgewebe GmbH, D-41379 Brüggen-Bracht) EMPA 101, EMPA 104 (Eidgenössische Materialprüfanstalt, St. Gallen, Schweiz)

[0085] Die gewaschenen Prüfgewebe wurden mit einem Photometer der Fa. Datacolor (Elrepho® 2000) vermessen. Angegeben sind jeweils die Remissionssummenwerte aller vier Gewebetypen in Prozent. Das Primärwaschvermögen ist umso besser, je höher der Remissionswert ist.

[0086] Ergebnisse (Primärwaschvermögen):

Tabelle 3:

Beispiel	Waschmittel	AGDA	Summe Remission [%]
1	WM 1		178,8
2	WM 2		184,7
3	WM 3	C <sub>7</sub> -AGDA	200,9
4	WM 3	C <sub>8</sub> -AGDA	205,3
5	WM 3	C <sub>10</sub> -AGDA	194,5

## EP 1 003 826 B1

Tabelle 3: (fortgesetzt)

Beispiel	Waschmittel	AGDA	Summe Remission [%]
6	WM 3	C <sub>13</sub> -AGDA	192,2
7	WM 4	C <sub>7</sub> -AGDA	199,1
8	WM 4	C <sub>11</sub> -AGDA	193,6
9	WM 4	C <sub>15</sub> -AGDA	189,1
10	WM 5	C <sub>7</sub> -AGDA	200,0
11	WM 5	C <sub>9</sub> -AGDA	194,3
12	WM 5	C <sub>13</sub> -AGDA	185,1

**[0087]** Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen WM 3 bis 5, in denen der Anteil an den üblichen anionischen Tensiden (C) stark reduziert ist, im Vergleich zu den herkömmlichen Standardkompaktwaschmittelformulierungen WM 1 und 2 (zum Vergleich) ein deutlich besseres Primärwaschvermögen aufweisen.

**[0088]** Die AGDA'S binden Ca- und Mg-Ionen und wirken so inkrustationsinhibierend. Aufgrund dieser Fähigkeit ist es zusätzlich möglich, durch Einsatz von AGDA's den Anteil an anorganischen Silikatbuildern (z.B. Zeolithe, Schichtsilikate, amorphe Disilikate) ohne jeglichen Performanceverlust deutlich zu verringern.

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Tabelle 4

In Tabelle 4 sind beispielhaft Zusammensetzungen [in %] moderner erfindungsgemäßer Kompaktwaschmittel-Formulierungen A bis S zusammengestellt

Bestandteile	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
lin-Alkylbenzolsulfonat				2		1				
C12-C18-Alkylsulfat	2		2						1,5	
C12-Fettkohl x 2 EO-sulfat										2,5
Alkylglycindiessigsäure, Na-Salz	7	9	8	7	9	12	8	10	7,5	11,5
C12-C18-Fettkohl x 4 EO									3	4,5
C12-C18-Fettkohl x 7 EO	10	10								
C13-C15-Oxoalkohl x 7 EO			8	7		5	8	10		
C13-C15-Oxoalkohl x 11 EO						5,5			3	
C16-C18-Glucaamid										4
C12-C14-Alkylpolyglucosid										
C8-C18-Fettsäuremethyltetraglykolamid										
Seife	1,5	2	1	1		0,5	2	1,5		1

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Na-metasilikat x 5,5 H <sub>2</sub> O	2	2	3,5	3,5			3			
Na-Silikat					8			2,5	4	
Mg-silikat						0,8				
Zeolith A	18	24	36	36	35	15	30	37	27	20
Zeolith P	18									
Schichtsilikat SKS 6		12				14				12
amorphes Natriumdisilikat										
Natriumcarbonat	12	10	12	12	13		15	10,5	10	8
Natriumhydrogencarbonat						9				
Natriumcitrat		3				5			7	4
TAED	4	4	3,5	3,5	3,5	5,5	3	4	3,8	5
Na-Perborattetrahydrat			17		20		20		24	
Na-Perboratmonohydrat				17				14,5		
Na-Percarbonat	16,5	15				18				20
Carboxymethylcellulose	1	1,5	1,5	1,5	2,5	0,5	2	2	1,3	1,5
Soil release Additiv 1	0,8	0,8		0,8		0,5			0,5	0,5
Soil release Additiv 2										

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Lipase		0,2			0,2	0,2	0,5		0,5	0,5
Protease	0,6	0,5		0,7	0,5	0,5	0,5		0,5	0,5
Cellulase		0,3			0,3	0,3				
Amylase		0,2			0,3					0,2
Natriumsulfat	3	3	5	3	1,5	3,5	3	3,5	2,4	
Inkurstationsinhibitor	2			4,5		3				
Phosphonat								0,2	0,2	
opz. Aufheller	0,2	0,2	0,2	0,2		0,2			0,2	0,2
Farbübertragungsinhibitor										
Wasser	1,4	2,3	2,3	0,3	0,7	5,5	5	4,3	3,6	4,1
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Bestandteile	K	L	M	N	O	P	Q
lin-Alkylbenzolsulfonat			3		1		0,5
C12-C18-Alkylsulfat	2,5						
C12-Fettalkohol x 2 EO-sulfat							
Alkylglycindiessigsäure, Na-Salz	6,5	9,5	9	9	14	17	15
C12-C18-Fettalkohol x 4 EO			5	4			
C12-C18-Fettalkohol x 7 EO						17	
C13-C15-Oxoalkohol x 7 EO	11	10			14		15
C13-C15-Oxoalkohol x 11 EO							
C16-C18-Glucamid							
C12-C14-Alkylpolyglucosid			4				
C8-C18-Fettsäuremethylethylglykolamid				6			
Seife	2			0,5	1		
Na-metasilikat x 5,5 H <sub>2</sub> O	2	2	2	2	4	2	4,5
Na-Silikat							
Mg-silikat				0,5			
Zeolith A	36	24	36	36	18		33

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

	K	L	M	N	O	P	Q
Zeolith P						4	
Schichtsilikat SKS 6							
amorphes Natriumdisilikat	12	12					
Natriumcarbonat		12	12	12	17	22	17
Natriumhydrogencarbonat							
Natriumcitrat							
TAED	4	4	4	4	5	5	
Na-Perborattetrahydrat							
Na-Perboratmonohydrat					19		
Na-Percarbonat	15	15	15	15		22	
Carboxymethylcellulose	1	1,5	1,5	1	2	2	1
Soil release Additiv 1			0,5	0,5	1	2	
Soil release Additiv 2			0,5	0,5			
Lipase		0,4	0,5	0,5	0,2	0,3	0,2
Protease	0,7	0,7	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5
Cellulase			0,2		0,3	0,3	0,3
Amylase	0,3	0,2			0,3		

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45

	K	L	M	N	O	P	Q
Natriumsulfat	3	5	2,4	3			7
Inkrustationsinhibitor						6	
Phosphonat			0,2				
opz. Aufheller			0,2	0,2		0,2	
Farbübertragungsinhibitor							2,5
Wasser	4	3,7	3,5	5,3	2,6	1,8	4
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

50 **[0089]** Die Abkürzungen in Tabelle 4 haben folgende Bedeutung:

TAED	Tetraacetylenhendiämin
AGDA	Alkylglycindiessigsäure der Formel I mit R = linearem C <sub>7</sub> -Alkyl bis C <sub>15</sub> -Alkyl oder Gemisch aus zwei oder drei Alkyldiessigsäuren der Formel I, z.B. R = Methyl/Tridecyl (Mol-Verh. ca. 1:2). R = α-Ethylpentyl/Tridecyl (Mol-Verh. ca. 1:1), R = Heptyl/Decyl/Pentadecyl (Mol-Verh. ca. 1:1:1) oder R = Dodecyl/Tetradecyl (Mol-Verh. ca. 2:1)
EO	Ethylenoxid

55

(fortgesetzt)

Farbübertragungsinhibitor	Polyvinylpyrrolidon, Poly-4-vinylpyridin-N-oxid oder Vinylimidazol/ Vinylpyrrolidon-Copolymer
Inkrustationsinhibitor	Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer
Soil-Release Additiv 1	Polyethylenterephthalat/Polyoxyethylenterephthalat im Molverhältnis 3:2; Molmasse des einkondensierten Polyethylenglykols 4000, Molmasse des Polyesters 10000
Soil-Release Additiv 2	Pfropfpolymerisat von Vinylacetat auf Polyethylenglykol der Molmasse 8000

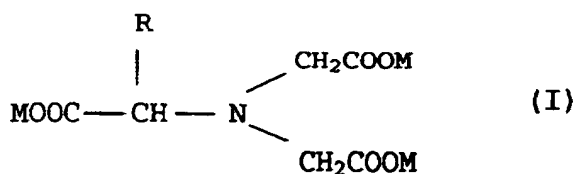
**Patentansprüche**

**1. Feste Textilwaschmittel-Formulierung, enthaltend**

(A)

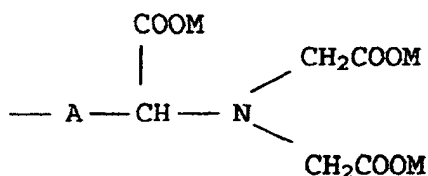
1 bis 30 Gew.-%	anorganische Builder auf Carbonat-Basis,
0 bis 8 Gew.-%	anorganische Builder auf Basis von kristallinen oder amorphen Alumosilicaten und/oder kristallinen oder amorphen Silicaten und
0 bis 5 Gew.-%	anorganische Builder auf Phosphat-Basis,

(B) 1 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate der allgemeinen Formel I



in der

R für C<sub>5</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl oder C<sub>5</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkenyl, welche zusätzlich als Substituenten bis zu 5 Hydroxylgruppen, Sulfatgruppen, Sulfonatgruppen, Formylgruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxygruppen, Phenoxygruppen oder C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonylgruppen tragen und durch bis zu 5 nicht benachbarte Sauerstoffatome und/oder Stickstoffatome unterbrochen sein können, Alkoxyat-Gruppierungen der Formel -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-O-(A<sup>1</sup>O)<sub>m</sub>-(A<sup>2</sup>O)<sub>n</sub>-Y, in der A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> unabhängig voneinander 1,2-Alkylengruppen mit 2 bis 4 C-Atomen bezeichnen, Y Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl, Phenyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl oder Sulfo bedeutet und k für die Zahl 1, 2 oder 3 sowie m und n jeweils für Zahlen von 0 bis 50 stehen, wobei die Summe aus m + n mindestens 4 betragen muß, Phenylalkylgruppen mit 5 bis 20 C-Atomen im Alkyl, wobei alle bei den Bedeutungen für R genannten Phenylkerne noch zusätzlich als Substituenten bis zu drei C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen, Sulfogruppen oder C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonylgruppen tragen können, oder einen Rest der Formel



steht, wobei A eine C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylen-Brücke bezeichnet, und

M Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium oder substituiertes Ammonium in den entspre-

chenden stöchiometrischen Mengen bedeutet,

(C) 0 bis 6 Gew.-% anionische Tenside mit einer oder mehreren Sulfat-Gruppen, einer oder mehreren Sulfonat-Gruppen, einer oder mehreren Phosphat-Gruppen oder einer oder zwei Carboxylat-Gruppen und

(D) 0,5 bis 50 Gew.-% nichtionische Tenside,

bei der das Gew.-Verhältnis von (B) Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten I zu (C) anionischen Tensiden 50:1 bis 1:1 beträgt, falls anionische Tenside (C) in der Textilwaschmittel-Formulierung vorliegen.

2. Feste Textilwaschmittel-Formulierung nach Anspruch 1, enthaltend zusätzlich

(E) 0,05 bis 20 Gew.-% organische Cobuilder in Form von niedermolekularen, oligomeren oder polymeren Carbonsäuren oder Phosphonsäuren oder deren Salzen.

3. Feste Textilwaschmittel-Formulierung nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend zusätzlich

(F) 0,5 bis 30 Gew.-% Bleichmittel in Form von Percarbonsäuren, Addukten von Wasserstoffperoxid an anorganische Salze oder organische Verbindungen oder von anorganischen Peroxosalzen sowie gegebenenfalls

(G) 0,01 bis 15 Gew.-% Bleichaktivatoren.

4. Feste Textilwaschmittel-Formulierung nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend zusätzlich

(H) 0,05 bis 4 Gew.-% Enzyme.

5. Feste Textilwaschmittel-Formulierung nach den Ansprüchen 1 bis 4, enthaltend als Komponente (B) solche Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate I, bei denen R für einen Rest mit mindestens 7 C-Atomen steht.

6. Feste Textilwaschmittel-Formulierung nach den Anspruch 5, enthaltend als Komponente (B) solche Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate I, bei denen R für geradkettige oder verzweigte unsubstituierte C<sub>7</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl- oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkenyl-Reste steht, die durch bis zu 5 nicht benachbarte Sauerstoffatome und/oder Stickstoffatome unterbrochen sein können.

7. Feste Textilwaschmittel-Formulierung nach den Ansprüchen 1 bis 6 mit einer Schüttdichte von 300 bis 1300 g/l.

## Claims

1. A solid textile detergent formulation, comprising

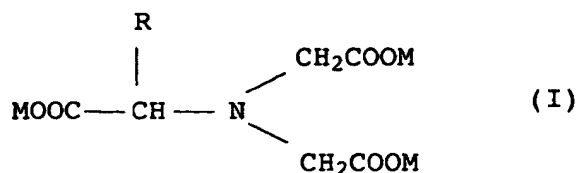
(A)

from 1 to 30% by weight of carbonate-based inorganic builders,

from 0 to 8% by weight of inorganic builders based on crystalline or amorphous aluminosilicates and/or crystalline or amorphous silicates and

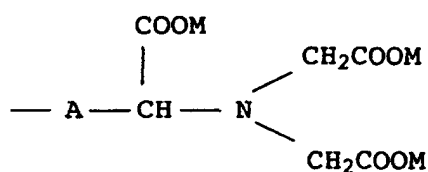
from 0 to 5% by weight of phosphate-based inorganic builders,

(B) from 1 to 40% by weight of one or more glycine-N,N-diacetic acid derivatives of the formula I



where

R is C<sub>5</sub>- to C<sub>30</sub>-alkyl or C<sub>5</sub>- to C<sub>30</sub>-alkenyl, each of which is unsubstituted or substituted by up to 5 hydroxyl, sulfate, sulfonate, formyl, C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkoxy, phenoxy or C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkoxycarbonyl groups, and may be interrupted by up to 5 nonadjacent oxygen and/or nitrogen atoms, alkoxyate of the formula -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-O-(A<sup>1</sup>O)<sub>m</sub>-(A<sup>2</sup>O)<sub>n</sub>-Y, where A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup>, independently of one another, are 1,2-alkylene having from 2 to 4 carbon atoms, Y is hydrogen, C<sub>1</sub>- to C<sub>12</sub>-alkyl, phenyl, C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkoxycarbonyl or sulfo, k is 1, 2 or 3, and m and n are each from 0 to 50, where the sum m + n must be at least 4, phenylalkyl having from 5 to 20 carbon atoms in the alkyl moiety, where all phenyl rings given in the meanings for R are unsubstituted or substituted by up to three C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkyl, hydroxyl, carboxyl, sulfo or C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkoxycarbonyl groups, or R is a radical of the formula



where A is a C<sub>5</sub>- to C<sub>12</sub>-alkylene bridge and

M is hydrogen, alkali metal, alkaline earth metal, ammonium or substituted ammonium in the corresponding stoichiometric quantities,

(C) from 0 to 6% by weight of anionic surfactants having one or more sulfate groups, one or more sulfonate groups, one or more phosphate groups or one or two carboxylate groups and

(D) from 0.5 to 50% by weight of nonionic surfactants.

in which the weight ratio of (B) glycine-N,N-diacetic acid derivatives I to (C) anionic surfactants is from 50:1 to 1:1, if anionic surfactants (C) are present in the textile detergent formulation.

2. A solid textile detergent formulation as claimed in claim 1, additionally comprising

(E) from 0.05 to 20% by weight of organic cobuilders in the form of low molecular weight, oligomeric or polymeric carboxylic acids or phosphonic acids or salts thereof.

3. A solid textile detergent formulation as claimed in claim 1 or 2, additionally comprising

(F) from 0.5 to 30% by weight of bleaching agents in the form of percarboxylic acids, adducts of hydrogen peroxide with inorganic salts or organic compounds or of inorganic peroxy salts and also, if desired,

(G) from 0.01 to 15% by weight of bleach activators.

4. A solid textile detergent formulation as claimed in any of claims 1 to 3, additionally comprising

(H) from 0.05 to 4% by weight of enzymes.

5. A solid textile detergent formulation as claimed in any of claims 1 to 4, comprising, as component (B), glycine-N, N-diacetic acid derivatives I in which R is a radical having at least 7 carbon atoms.
6. A solid textile detergent formulation as claimed in claim 5, comprising, as component (B), glycine-N,N-diacetic acid derivatives I in which R is a linear or branched unsubstituted C<sub>7</sub>- to C<sub>30</sub>-alkyl or C<sub>7</sub>- to C<sub>30</sub>-alkenyl radical, which may be interrupted by up to 5 nonadjacent oxygen and/or nitrogen atoms.
7. A solid textile detergent formulation as claimed in any of claims 1 to 6 having a bulk density of from 300 to 1300 g/l.

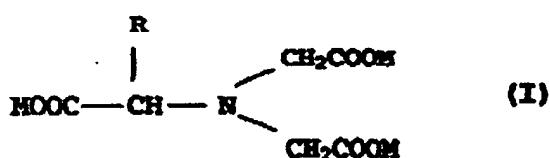
Revendications

1. Formulation solide de détergent pour textiles contenant

(A)

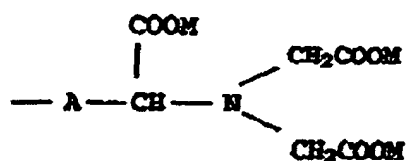
1% à 30%	en poids d'adjuvants inorganiques à base de carbonate,
0% à 8%	en poids d'adjuvants inorganiques à base d'aluminosilicates cristallins ou amorphes et/ou de silicates cristallins ou amorphes et
0% à 5%	en poids d'adjuvants organiques à base de phosphate,

(B) 1% à 40% en poids d'un ou de plusieurs dérivés d'acide glycine-N,N-diacétique de formule générale I



dans laquelle

R représente un groupe alkyle en C<sub>5</sub> à C<sub>30</sub> ou alcényle en C<sub>5</sub> à C<sub>30</sub>, lesquels peuvent porter en plus, en tant que substituants, jusqu'à 5 groupes hydroxyle, groupes sulfate, groupes sulfonate, groupes formyle, groupes alcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, groupes phénoxy ou groupes alcoxycarbonyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, et peuvent être interrompus par jusqu'à 5 atomes d'oxygène et/ou d'azote non vicinaux, des groupements alcoxylate de formule - (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-O-(A<sup>1</sup>O)<sub>m</sub>-(A<sup>2</sup>O)<sub>n</sub>-Y, dans laquelle A<sup>1</sup> et A<sup>2</sup> représentent, indépendamment l'un de l'autre, des groupes 1,2-alcényle possédant 2 à 4 atomes de C, Y représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub>, phényle, alcoxycarbonyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> ou sulfo, et k vaut 1, 2 ou 3 et m et n valent de 0 à 50, la somme de m + n devant être égale à au moins 4, des groupes phénylalkyle possédant 5 à 20 atomes de C dans le groupe alkyle, tous les noyaux phényle mentionnés pour les significations de R pouvant contenir en plus, en tant que substituants, jusqu'à trois groupes alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, groupes hydroxyle, groupes carboxyle, groupes sulfo ou groupes alcoxycarbonyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, ou représente un groupe de formule



dans laquelle A représente des ponts alkylène en C<sub>5</sub> à C<sub>12</sub>, et

## EP 1 003 826 B1

M représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, un groupe ammonium ou un groupe ammonium substitué dans les quantités stoechiométriques appropriées,

(C) 0% à 6% en poids de tensio-actifs anioniques comprenant un ou plusieurs groupes sulfate, un ou plusieurs groupes sulfonate, un ou plusieurs groupes phosphate ou un ou deux groupes carboxylate,

(D) 0,5% à 50% en poids de tensio-actifs non ioniques,

dans laquelle le rapport pondéral de (B) dérivés d'acide glycine-N,N-diacétique I à (C) tensio-actifs anioniques va de 50:1 à 1:1, dans le cas où des tensio-actifs anioniques (C) sont présents dans la formulation de détergent pour textiles.

2. Formulation solide de détergent pour textiles selon la revendication 1, contenant en plus

(E) 0,05% à 20% en poids de co-adjuvants organiques sous la forme d'acides phosphoniques ou d'acides carboxyliques oligomères ou polymères de faible masse moléculaire, ou de leurs sels.

3. Formulation solide de détergent pour textiles selon la revendication 1 ou 2, contenant en plus

(F) 0,5% à 30% en poids d'agents de blanchiment sous la forme d'acides percarboxyliques, de produits d'addition de peroxyde d'hydrogène avec des sels organiques ou des composés organiques, ou de sels peroxy inorganiques, ainsi qu'éventuellement

(G) 0,01% à 15% en poids d'activateurs de blanchiment.

4. Formulation solide de détergent pour textiles selon les revendications 1 à 3, contenant en plus

(H) 0,05% à 4% en poids d'enzymes.

5. Formulation solide de détergent pour textiles selon les revendications 1 à 4 contenant, en tant que composant (B), les dérivés d'acide glycine-N,N-diacétique I dans lesquels R représente un groupe possédant au moins 7 atomes de carbone.

6. Formulation solide de détergent pour textiles selon la revendication 5 contenant, en tant que composant (B), les dérivés d'acide glycine-N,N-diacétique I dans lesquels R représente des groupes alkyle en C<sub>7</sub> à C<sub>30</sub> ou alcényle en C<sub>7</sub> à C<sub>30</sub> linéaires ou ramifiés non substitués qui peuvent être interrompus par jusqu'à 5 atomes d'oxygène et/ou d'azote non vicinaux.

7. Formulation solide de détergent pour textiles selon les revendications 1 à 6 présentant une masse volumique apparente allant de 300 g/L à 1300 g/L.