

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 3/386, 3/08, 1/825	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/25558 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. November 1994 (10.11.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/01210 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. April 1994 (19.04.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 13 949.3 28. April 1993 (28.04.93) DE (71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder: POETHKOW, Jörg; Hasseler-Richtweg 79, D-40229 Düsseldorf (DE). UPADEK, Horst; Im Sandforst 26, D-40883 Ratingen (DE). KOTTWITZ, Beatrix; Urdenbacher Allee 51, D-40593 Düsseldorf (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: WASHING POWDERS CONTAINING A SILICATE BUILDER, A SPECIAL COMBINATION OF SURFACTANTS AND LIPASE (54) Bezeichnung: PULVERWASCHMITTEL MIT SILIKATISCHEM BUILDER, SPEZIELLER TENSIDKOMBINATION UND LI-PASE (57) Abstract Described are washing agents containing alkali-metal silicate with a molar ratio of alkali-metal oxide to SiO₂ of less than 1, 1 to 10 % by wt. of low-ethoxylated non-ionic surfactant with a mean degree of ethoxylation of 1 to 7 and 1 to 10 % by wt. of high-ethoxylated non-ionic surfactant with a mean degree of ethoxylation of 8 to 20, lipase and, optionally, finely divided hydrated alkali-metal aluminosilicate, anionic surfactants and peroxy bleaches, plus other additives. Such washing agents exhibit improved handling properties while at least retaining their washing performance. (57) Zusammenfassung Waschmittel, die Alkalisilikat mit molarem Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ unter 1, 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% niedrigethoxyliertes nichtionisches Tensid mit mittlerem Ethoxylierungsgrad von 1 bis 7 und 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% höherethoxyliertes nichtionisches Tensid mit mittlerem Ethoxylierungsgrad von 8 bis 20, Lipase und gegebenenfalls feinteiliges, hydratisiertes Alkalialumosilikat, anionische Tenside und Peroxybleichmittel sowie weitere Additive enthalten, weisen verbesserte Handhabbarkeit unter mindestens Beibehaltung der Leistungskraft des Waschmittels auf.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

Pulverwaschmittel mit silikatischem Builder, spezieller Tensidkombination und Lipase

Die Erfindung betrifft ein Waschmittel, das Alkalisilikat sowie gegebenenfalls Zeolith als Builder sowie Tenside, Lipase und gegebenenfalls ein Peroxybleichmittel und sonstige übliche Bestandteile enthält.

In der Praxis werden als Phosphatsubstitute in Wasch- und Reinigungsmitteln vor allem Zeolith, insbesondere Zeolith NaA, und zur Reduzierung von Inkrustationen Mischungen von Zeolith mit Alkalisilikaten und Alkalicarbonaten sowie polymeren Polycarboxylaten verwendet. Dazu kommen noch Komplexbildner wie die Salze der Nitrilotriessigsäure (NTA), der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und der Phosphorsäuren. Die meist selektiv wirkenden Komplexbildner haben die Aufgabe, Schwermetallionen, die schon in Spuren eine sehr negative Auswirkung auf den Waschvorgang, insbesondere auf den Bleichvorgang, haben können, zu eliminieren (Ullmann, 1987, Vol. 8, S. 351-354). Von den Phosphonaten ist bekannt, daß sie auch der Ausfällung schwer löslicher Calciumsalze und somit der durch schwer lösliche Calciumsalze hervorgerufenen Inkrustation und der Vergrauung des Gewebes entgegenwirken können (M. Paladini und G. Schnorbus, "Einsatz von Phosphonaten in flüssigen Vollwaschmitteln", in: Seifen-Öle-Fette-Wachse, 115. Jahrgang (1989), S. 508-511). Schließlich bewirkt der kombinierte Einsatz von Phosphonaten und Copolymeren auf Basis der Acrylsäure und Maleinsäure im Vergleich mit Formulierungen, die nur einen dieser beiden Bestandteile enthalten, einen höheren Weißgrad der Textilien (M. Paladini und G. Schnorbus, "Einsatz von Phosphonaten in Haushaltswaschmitteln mit niedrigem Phosphorgehalt", in: Seifen-Öle-Fette-Wachse, 114. Jahrgang (1988), S. 756-760).

Die europäische Patentanmeldung EP 0 291 869 beschreibt phosphatfreie Gerüststoffkombinationen (Buildersysteme) aus Zeolith, Aminoalkanpolyphosphonat und/oder polymerem Polycarboxylat sowie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP), wobei bestimmte Gewichtsverhältnisse der letzten drei Komponenten einen Synergismus bezüglich der Verhinderung der Ausbildung von Faserinkrustationen zeigen.

...

Als Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für Phosphate und Zeolithe sind auch kristalline, schichtförmige Natriumsilikate beschrieben worden. So offenbart die europäische Patentanmeldung EP 0 164 514 eine phosphatfreie Gerüststoffkombination, die hauptsächlich kristalline Schichtsilikate der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ enthält, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Diese Schichtsilikate können als Wasserenthärtungsmittel sowohl separat als auch in Wasch- und Reinigungsmitteln zusammen mit anderen Gerüststoffen wie Phosphaten, Zeolith, weiteren Silikaten, Phosphonaten und Polycarboxylaten eingesetzt werden.

So sind zum Beispiel aus den europäischen Patentanmeldungen EP 337 217 und EP 337 219 Gerüststoffkombinationen für Waschmittel bekannt, die kristalline Schichtsilikate und gegebenenfalls Phosphate und Polycarboxylate wie Citrate, Glyconate, NTA und/oder Iminodiacetate, aber keinen Zeolith enthalten. In der europäischen Patentanmeldung EP 405 122 wird eine Builderkombination für Textilwaschmittel angegeben, wobei diese aus einem Gemisch aus Zeolith und kristallinem Natriumschichtsilikat in einem Verhältnis von 4:1 bis 1:4 besteht.

Als weitere Bestandteile von Waschmitteln sind auch Enzyme bekannt, wie insbesondere Proteasen und Amylasen aber auch Lipasen. So wird zum Beispiel in der europäischen Patentanmeldung EP 0 468 102 ein Waschmittel beschrieben, das Anion- (vorzugsweise ABS, Ethersulfat, Olefinsulfonat) und/oder Niotensid (vorzugsweise Nonylphenyl-, Alkylpolyethoxylat) und Lipase, vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 100000 LU/g, aus *Pseudomonas plantarii* sowie gegebenenfalls Builder enthält.

In der europäischen Patentanmeldung EP 0 341 999 wird zum Beispiel eine Tensidzusammensetzung beschrieben, die zu mindestens 30 Gew.-% aus nicht-ionischen Tensiden, ausgewählt aus Alkoxylataddukten an Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden und Fettaminen mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen im Molekül besteht, wobei der mittlere Gehalt der Alkylenoxidgruppen pro Molekül unter 5 liegt, sowie anionische Tenside enthält, so daß der Gesamtgehalt an Tensid im gesamten Mittel 1 bis 30 Gew.-%

beträgt und ferner Lipase in einer Menge von 0,005 bis 100 LU/mg bezogen auf das gesamte Mittel enthalten ist.

In der deutschen Patentanmeldung DE 41 06 880 wird eine Waschmittelzusammensetzung beschrieben, die einen feinteiligen, hydratisierten Zeolith, ein festes Alkalisilikat sowie Peroxybleichmittel, anionische, nichtionische und zwitterionische Tenside enthält, mit der Maßgabe, daß dieses Waschmittel frei von wasserlöslichen organischen Komplexbildnern aus der Gruppe der substituierten Phosphonate sowie frei von polymeren Carboxylaten und frei von Alkalicarboxylaten ist. Als nichtionisches Tensid wird vor allem ein Fettalkohol mit 5 Ethylenoxideinheiten verwendet.

Die oben genannten Waschmittel mit einem Buildersystem auf Basis von Zeolith und Na-Silikat sind wegen ihrer Phosphatfreiheit zwar ökologisch besonders vorteilhafte Waschmittel, sie erfordern wegen ihrer sonstigen Bestandteile jedoch spezielle Produktionstechnologien, um ihre Handhabbarkeit und insbesondere die Pulvereigenschaften, zu gewährleisten, ohne daß dabei gleichzeitig die Leistungsfähigkeit beeinträchtigt wird. Besondere Schwierigkeiten treten auf, wenn ethoxylierte Alkohole mit niedrigem Ethoxyierungsgrad eingesetzt werden, da diese aufgrund ihres relativ niedrigen Siedepunktes bei den verwendeten Verarbeitungstemperaturen verdampfen können, so da es zu Beeinträchtigungen bei der Verarbeitbarkeit und Leistungsfähigkeit der Wasch- und Reinigungsmittel kommen kann. Der einfache Ersatz der niedrigethoxylierten Alkohole durch höherethoxylierte Alkohole kann unter Umständen zur Verschlechterung der Waschkraft führen.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, das Gebiet der phosphatfreien Gerüststoffe in Kombination mit weiteren Inhaltsstoffen für die Anwendung in Textilwaschmitteln weiterzuentwickeln, mit dem Ziel eine gute Handhabbarkeit, das heißt gute Pulvereigenschaften, des Waschmittels zu erreichen unter Beibehaltung der Leistungskraft des Waschmittels. Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Waschmittel, die als Gerüststoff bestimmte Alkalisilikate oder Kombinationen aus Alkalialumosilikat und Alkalisilikat sowie ein Gemisch aus höherethoxylierten und niedrigethoxylierten Tensiden zusammen mit Lipase enthalten, diesen Anforderungen entsprechen.

...

Gegenstand der Erfindung ist ein teilchenförmiges Waschmittel, das Alkalisilikat mit molarem Verhältnis von Alkalioxid zu SiO_2 unter 1, nichtionische Tenside und Lipase, gegebenenfalls feinteiliges, hydratisiertes Alkalialumosilikat, anionische Tenside und Peroxybleichmittel sowie weitere Additive enthält, und dadurch gekennzeichnet ist, daß es 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% niedrigethoxylierte, nichtionische Tenside und 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% höherethoxylierte, nichtionische Tenside enthält.

Niedrigethoxyliert bedeutet im vorliegenden Zusammenhang einen durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 1 bis 7, insbesondere 1 bis 6, und höherethoxyliert einen durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 8 bis 20.

Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe enthaltenen Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO_2 unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:2,8. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portil^(R) im Handel erhältlich. Solche mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:1,9 bis 1:2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergedtellt werden. Sie werden im Rahmen der Herstellung erfindungsgemäßer Mittel bevorzugt als Feststoff und nicht in Form einer Lösung zugegeben. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot y\text{H}_2\text{O}$) bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. δ -Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen

JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 293 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an Alkalisilikaten beträgt vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% und insbesondere 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt der Gehalt an Alkalisilikat vorzugsweise 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, beträgt dann vorzugsweise 4:1 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

Das gegebenenfalls zusätzlich eingesetzte feinkristalline und gebundenes Wasser enthaltende Alkalialumosilikat ist vorzugsweise synthetischer Zeolith vom A-Typ in Waschmittelqualität. Geeignet sind auch Gemische aus Zeolith NaA und NaX, wobei der Anteil des Zeoliths NaX in derartigen Gemischen zweckmäßigerweise unter 30 % liegt. Sie weisen praktisch keine Teilchen größer als 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe kleiner als 10 µm. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Meßmethode: Fraunhofer-Beugung; Mittelwert der Volumenverteilung), bevorzugt zwischen 1,5 µm und

4,5 µm, insbesondere zwischen 2,0 µm und 4,0 µm auf. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g. Der Gehalt der Mittel an feinteiligem Alkalialumosilikat, insbesondere kristallinem, hydratisiertem Zeolith beträgt vorzugsweise bis zu 65 Gew.-% und insbesondere 15 Gew.-% bis 45 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Der Zeolith weist im allgemeinen einen Wassergehalt von 17 Gew.-% bis 25 Gew.-% auf, insbesondere 18 Gew.-% bis 22 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Waschmittel kann bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, Alkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat enthalten.

Ferner können als zusätzliche Gerüststoffe auch polymere Carboxylate beziehungsweise polymere Carbonsäuren enthalten sein. Diese polymeren Carboxylate beziehungsweise Carbonsäuren können im erfindungsgemäßen Waschmittel vorzugsweise in einer Menge bis zu 8 Gew.-%, insbesondere bis zu 2 Gew.-% vorliegen.

Es kommen polymere Carboxylate beziehungsweise polymere Carbonsäuren mit einer relativen Molekülmasse von mindestens 350 in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere in Form der Natrium- und/oder Kaliumsalze, in Betracht, wie Polyacrylate, Polyhydroxyacrylate, Polymethacrylate, Polymaleate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid, vorzugsweise solche aus 50 bis 70 % Acrylsäure und 50 bis 10 % Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 bis 100000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt.

...

Als polymere Carboxylate bzw. Carbonsäuren können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer bzw. dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von der (Meth-)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer bzw. dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure, vorzugsweise einer C₄-C₈-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure insbesondere bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C₁-C₄-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat zu Maleinsäure bzw. Maleat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2,1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen.

Das zweite saure Monomer bzw. dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C₁-C₄-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden Sollbruchstellen in dem Polymer eingebaut, die für die Abbaubarkeit

...

des Polymers verantwortlich sind. Die eingesetzten Terpolymere lassen sich nach jedem der bekannten und üblichen Verfahren herstellen.

Bevorzugt werden auch solche Terpolymere eingesetzt, die entweder vollständig oder zumindest partiell, insbesondere zu mehr als 50 %, bezogen auf die vorhandenen Carboxylgruppen, neutralisiert sind. Besonders bevorzugt ist dabei ein vollständig neutralisiertes Terpolymer, das also aus den Salzen der monomeren Säuren, insbesondere den Natrium- oder Kaliumsalzen der monomeren Säuren, und Vinylalkohol oder einem Kohlenhydrat besteht. Die Terpolymere weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200000, vorzugsweise zwischen 200 und 50000 und insbesondere zwischen 3000 und 10000 auf. Sie werden zumeist in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30 bis 50 gew.-%iger wäßriger Lösungen eingesetzt. Insbesondere bevorzugte Terpolymere werden nach einem Verfahren hergestellt, das in den deutschen Patentanmeldungen P 42 21 381.9 und P 43 00 772.4 beschrieben sind.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können übliche wasserlösliche Komplexbildner aus der Gruppe der Phosphonate enthalten. Es werden Salze von Polyphosphonsäuren wie neutral reagierende Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat und Diethylentriaminpentamethylenphosphonat verwendet. Die Phosphonate können in Mengen bis zu 1,5 Gew.-% eingesetzt werden, bevorzugt wird jedoch auf diese Zusätze verzichtet, so daß die erfindungsgemäßen Waschmittel einen rechnerischen Phosphorgehalt von 0 % aufweisen.

Als weitere Bestandteile enthalten die Wasch- und Reinigungsmittel bekannte Verbindungen aus der Gruppe der nichtionischen Tenside, ferner können anionische und zwitterionische Tenside enthalten sein. Die Tenside liegen im allgemeinen in den erfindungsgemäßen Waschmitteln mit einem Gesamtgehalt von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% und insbesondere von 8 Gew.-% bis 25 Gew.-% vor.

Als nichtionische Tenside enthält das erfindungsgemäße Waschmittel eine Kombination niedrigethoxylierter mit höherethoxylierten nichtionischen Tensiden, insbesondere Alkoholethoxylaten. Die nichtionischen Tenside

...

können in einer Menge von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorliegen.

Die als nichtionische Tenside eingesetzten ethoxylierten Alkohole leiten sich von primären Alkoholen mit vorzugsweise 9 bis 18 Kohlenstoffatomen ab. Die niedrigethoxylierten Alkohole weisen durchschnittlich 1 bis 7, insbesondere 1 bis 6 Mol und die höherethoxylierten Alkohole durchschnittlich 8 bis 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol auf. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Der Alkoholrest kann linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein, bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bevorzugt, z. B. aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol. Zu den bevorzugten niedrigethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen mit durchschnittlich 3 bis 5 EO-Einheiten. Zu den bevorzugten höherethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise Fettalkohole mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen mit durchschnittlich 12 bis 16 EO-Einheiten, z.B. ethoxylierter Talgalkohol. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE), wie sie beispielsweise nach dem Verfahren der deutschen Patentanmeldung DE 38 43 713 unter Verwendung bestimmter Hydrotalcit-Katalysatoren hergestellt werden können. Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% niedrigethoxylierte nichtionische Tenside und 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% höherethoxylierte nichtionische Tenside. Die niedrigethoxylierten Alkohole und die höherethoxylierten Alkohole liegen vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:10, insbesondere 5:1 bis 1:5, besonders bevorzugt 2:1 bis 1:1 vor.

Eine weitere Klasse nichtionischer Tenside, die zusätzlich zu der Kombination aus den oben genannten niedrigethoxylierten und höherethoxylierten nichtionischen Tensiden eingesetzt werden können, sind alkoxylierte Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentan-

...

meldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Außerdem können die erfindungsgemäßen Mittel als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_p$ enthalten, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glukose, steht. Der Oligomerisierungsgrad p, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt p bei 1,2 bis 1,4. Alkylglykoside können in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Waschmitteln enthalten sein.

Als Aniontenside kommen Sulfate und gegebenenfalls Sulfonate sowie Seifen aus vorzugsweise natürlichen Fettsäuren bzw. Fettsäuregemischen in Betracht. Insgesamt können Aniontenside in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Menge bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-% und insbesondere von 3 Gew.-% bis 12 Gew.-% vorliegen.

Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs. Als Alk(en)ylsulfate werden die Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundären Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen, wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C₁₆-C₁₈-Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C₁₆-C₁₈-Alk(en)ylsulfat in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Wasch-

...

temperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40°C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen auf kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Fettalkylsulfaten oder C₁₂-C₁₆-Fettalkylsulfaten mit C₁₆-C₁₈-Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C₁₆-C₂₂ eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C₁₆ bestehenden sulfierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C₁₈ bestehenden sulfierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ozenol^(R) (Handelsprodukt des Anmelders) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10:1 bis 1:2 und insbesondere von etwa 5:1 bis 1:1 bevorzugt. Die erfindungsgemäßen Mittel können bis zu 12 Gew.-% Alk(en)ylsulfate enthalten, vorzugsweise 5 bis 8 Gew.-%.

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

Werden Tenside vom Sulfonat-Typ verwendet, kommen vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender alkalischer oder saurer Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Diese Tenside können mit einem Gehalt bis zu 10 Gew.-% im Mittel vorliegen, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%. Es kann aber auch auf Tenside vom Sulfonattyp ohne wesentliche Beeinträchtigung der Waschwirkung verzichtet werden.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern-, oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische geeignet sind. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C₁₂-C₁₈-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Bevorzugt enthält ein erfindungsgemäßes Waschmittel Seife in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%

Bei der im erfindungsgemäßen Mittel enthaltenen Lipase handelt es sich um aus Mikroorganismen, insbesondere Bakterien oder Pilzen, gewinnbare Enzyme. Solche sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 204 208, EP 214 761, EP 258 068, EP 407 225 oder der internationalen Patentanmeldung WO 87/859 bekannt. Brauchbare im Handel erhältliche Lipasen sind zum Beispiel Lipolase^(R) und Lipozym^(R). Lipase wird im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß das fertige Mittel 100 LU/g bis 900 LU/g ("Lipase-activity Units" pro Gramm, bestimmt über die enzymatische Hydrolyse von Tributyrin bei 30°C und pH 7 nach der in EP 258 068 genannten Methode), insbesondere 150 LU/g bis 800 LU/g und besonders bevorzugt 200 LU/g bis 450 LU/g aufweist.

Die Enzyme werden den erfindungsgemäßen Mitteln in an Trägerstoffe adsorbierter Form, in Hüllsubstanzen eingebettet oder in Form üblicher Granulate mit anorganischen und/oder organischen Trägermaterialien, wie beispielsweise in der deutschen Patentschrift DE 16 17 232, den deutschen Offenlegungsschriften DT 20 32 766 oder DE 40 41 752 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 168 526, EP 170 360, EP 270 608 oder EP 304 331 beschrieben eingesetzt.

Zusätzlich zur erfindungswesentlichen Lipase können in den erfindungsgemäßen Mitteln weitere Enzyme, insbesondere solche aus der Klasse der Proteasen, Amylasen, Cellulasen beziehungsweise deren Gemische enthalten sein. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Auch diese Enzyme können an Trägerstoffen

...

adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Dabei können die Enzyme separat in bis zu vier getrennten Partikeln enthalten sein oder in Form von Mehrenzym-Granulaten, wie beispielsweise in den internationalen Patentanmeldungen WO 90/09440 oder WO 90/09428 sowie dem dort zitierten Stand der Technik beschrieben, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten vorzugsweise Peroxybleichmittel und insbesondere Peroxybleichmittel in Kombination mit Bleichaktivatoren. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure oder Diperdodecandisäure. Die Waschmittel enthalten vorzugsweise 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 Gew.-% bis 20 Gew.-% Bleichmittel.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden, die mit H_2O_2 organische Persäuren bilden. Beispiele hierfür sind N- oder O-Acyl-Verbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Triazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-isononano-yl-phenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose. Der Bleichaktivator kann in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen oder, gegebenenfalls unter Einsatz von Granulierhilfsmitteln, granuliert worden sein und gewünschtenfalls weitere Zusatzstoffe, beispielsweise Farbstoff, enthalten. Vorzugsweise enthält ein derartiges Granulat über 90 Gew.-%, insbesondere von 94 Gew.-% bis 99 Gew.-%, Bleichaktivator. Vorzugsweise wird ein Bleichaktivator eingesetzt, der unter den Waschbedingungen Peressigsäure bildet. Unter diesen ist mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylethylendiamin (TAED) mit mittleren Korngrößen von 0,01

...

bis 0,8 mm, wie es nach dem in der europäischen Patentschrift EP 037 026 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, und/oder granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), wie es nach dem in der deutschen Patentschrift DD 255 884 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, besonders bevorzugt. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Waschmittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 Gew.-% und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 Gew.-% und 8 Gew.-%.

Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen, deren Anteil je nach Zusammensetzung der Waschmittel normalerweise 0,1 bis 5 Gew.-% beträgt, zählen Schauminhibitoren, optische Aufheller, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe. Es können auch Neutralsalze in einer Menge bis zu 20 Gew.-% enthalten sein, ihr Anteil ist jedoch bevorzugt $\leq$ 10 Gew.-%.

Ferner kann das erfindungsgemäße Mittel Vergrauungsinhibitoren, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, enthalten. Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen der Fasern zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z. B. abgebaute Stärke oder Aldehydstärken. Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon werden bevorzugt eingesetzt.

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren

...

Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Vorteilhafterweise werden auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Siliconen und Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten pulverförmige oder granulare Waschmittel 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% niedrigethoxylierte nichtionische Tenside, 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% höherethoxylierte nichtionische Tenside, 8 Gew.-% bis 10 Gew.-% andere Tenside, 30 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines feinteiligen, hydratisierten Zeoliths mit einer mittleren Teilchengröße von 2,0 μm bis 3,8 μm , 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% amorphes Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 2,0 bis 2,8 oder einer Mischung aus dem genannten amorphen Natriumsilikat mit kristallinem Schichtsilikat, vorzugsweise β -Natriumdisilikat oder δ -Natriumdisilikat, 18 Gew.-% bis 30 Gew.-% Peroxybleichmittel, vorzugsweise Perborat und/oder Percarbonat, und 1 Gew.-% bis 3 Gew.-% eines Bleichaktivators, vorzugsweise TAED oder DADHT, sowie 100 bis 900 LU/g Lipase.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren und/oder durch Sprühtrocknung hergestellt werden. Dabei ist es möglich, die anorganischen Gerüststoffe Alkalialumosilikat und Alkalisilikat, falls beide verwendet werden sollen, einzeln in an sich bekannter Weise und beliebiger Reihenfolge in die Mittel einzuarbeiten.

Vorzugsweise bestehen die schüttfähigen pulverförmigen oder granularen Mittel aus einem trockenen homogenen Gemisch von mindestens zwei Pulverkomponenten, wovon die erste als sprühgetrocknetes Granulat vorliegt. Es ist durch eine in konventioneller Weise durchgeführte Sprühtrocknung eines Slurries erhältlich, der zumindest die anionischen Tenside und gegebenenfalls das Alumosilikat oder anorganische Füllsalze in einer wäßrigen

...

Aufschlammung oder Suspension sowie gegebenenfalls nichtionische Tenside enthält. Gewünschtenfalls anwesendes Bleichmittel wird wie üblich wegen seiner thermischen Empfindlichkeit nicht zusammen mit den Bestandteilen dieser ersten Pulverkomponente sprühgetrocknet, sondern erst nachträglich zugemischt. Das Alkalisilikat wird vorzugsweise nicht sprühgetrocknet, sondern in granularer Form oder adsorbiert an einen Träger, der beispielsweise aus Sulfat und/oder Carbonat bestehen kann, zugemischt. Insbesondere wird es wegen der bekannten Zeolith/Alkalisilikat-Unverträglichkeit unter Sprühtrocknungsbedingungen vorzugsweise nicht mit einem zeolithhaltigen Slurry sprühgetrocknet.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel kann in einfachster Weise durch Vermischen der genannten Pulverkomponente beziehungsweise Pulverkomponenten mit den Lipase- beziehungsweise Enzympartikeln in einem üblichen Mischer, insbesondere einem Trommel-, Rollen-, Band- oder Freifallmischer erfolgen, wobei fakultative sonstige pulverförmige Bestandteile und gewünschtenfalls auch flüssige beziehungsweise verflüssigte Bestandteile, zu denen insbesondere nichtionische Tenside, aber auch Farb- und Duftstoffe gehören, durch Aufsprühen zugemischt werden können. Falls das erfindungsgemäße Waschmittel außerdem weitere Inhaltsstoffe enthalten soll, ist es bevorzugt, diese Komponenten, soweit sie thermisch belastbar sind, in im Prinzip bekannter Weise durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Aufschlammung in ein Pulverprodukt zu überführen und dieses mit den genannten Pulverkomponenten und den enzymatischen Wirkstoffen und gegebenenfalls weiteren thermisch empfindlichen Bestandteilen, zu denen insbesondere Bleichmittel, beispielsweise Alkaliperborate oder Alkalipercarbonat, zu rechnen sind, zu vermischen. Auch die Einarbeitung der sonstigen Bestandteile durch Zumischen eines diese enthaltenden Granulats beziehungsweise Extrudats zu den weiteren Bestandteilen ist möglich und insbesondere zur Herstellung von Waschmitteln mit relativ hohem Schüttgewicht von vorzugsweise 650 g/l bis 900 g/l bevorzugt.

Beispiele

Es wurden granulare Waschmittel nachstehender Zusammensetzung hergestellt und getestet. Die an erster bis sechster Stelle genannten Bestandteile

...

sowie Zeolith NaA und Natriumsulfat wurden zu einem wäßrigen Sprühansatz gemischt und in einem Versuchsturm sprühgetrocknet. Das Perborat, der Bleichaktivator sowie die Enzymgranulate wurden dem Sprühprodukt nachträglich zugemischt.

Beispielhafte Rezepturen der eingesetzten Waschmittel sind in Tabelle 1 aufgeführt, wobei Rezeptur A einer Zusammensetzung gemäß DE 41 06 880, Rezeptur B einer Vergleichszusammensetzung, die weder dem Stand der Technik noch zu der Erfindung zuzuordnen ist, und C bis G jeweils einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung entsprechen.

Tabelle 1: Rezepturbeispiele

Bestandteile [Gew.-%]	A	B	C	D	E	F	G
Zeolith NaA (wasserfrei), mittlere Teilchengröße 3,3 µm	38,0	38,0	38,0	38,0	0	0	0
kristallines Schicht- silikat ¹	0	0	0	0	25	30	30
amorphes Natriumsilikat, Na ₂ O : SiO ₂ = 1 : 2,0	5,5	5,5	5,5	5,5	0	0	0
Na-Carbonat	0	0	3	3	3	5	0
Na-Polycarboxylat ²	0	0	0	2	6	5	5
Dehydol(R) LST 80/20 ³	4,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Dehydol(R) TA 14 ⁴	0	2	2	2	2	2	2
Lipolase(R) 30T ⁵	0	0	1	1	1	1	1
Na-C ₁₂ -Alkylbenzolsulfonat	7,5	7,5	0	0	2	0	0
Na-C _{16/18} -Fettalkylsulfat	0	0	7,5	7,5	5,5	7,5	7,5
Natriumperborat-Tetrahydrat	25	25	25	25	25	25	25
TAED	2	2	2	2	2	2	2

Auf 100 (Parfüm, Entschäumer, optischer Aufheller, Natriumsulfat, Wasser)

...

- 1 Na-SKS-6, Handelsprodukt der Firma Hoechst
- 2 Sokalan CP5(R), Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer-Natriumsalz, Handelsprodukt der Firma BASF
- 3 Gemisch aus 80 % eines ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkohols mit durchschnittlich 5 EO-Einheiten und 20 % eines ethoxylierten C₁₂-C₁₄-Fettalkohols mit durchschnittlich 3 EO-Einheiten.
- 4 ethoxylierter C₁₆-C₁₈-Fettalkohol mit durchschnittlich 14 EO-Einheiten.
- 5 Lipasegranulat der Firma NOVO, Aktivität 30 000 LU/g.

Die oben angegebenen Rezepturen wurden auf ihre Leistungsfähigkeit untersucht. Die Prüfung erfolgte unter praxisnahen Bedingungen in Haushaltswaschmaschinen. Hierzu wurden die Maschinen mit 3,5 kg normal verschmutzter Haushaltswäsche (Bettwäsche, Tischwäsche, Leibwäsche) und 0,5 kg Testgewebe beschickt. Als Testgewebe wurden Streifen aus standardisiertem Baumwollgewebe (Wäscheforschungsanstalt Krefeld), Nessel, Wirkware (Baumwolltricot) und Frotteegewebe verwendet. Waschbedingungen: Leitungswasser von 23°d H (entsprechend 230 mg CaO/l), Hauptwaschgang 8,0 g/l bei 25 °C bis 90°C (Aufheizzeit 60 Minuten, 15 Minuten bei 90°C), Flottenverhältnis (kg Wäsche : Liter Waschlauge) 1:4, fünfmaliges Nachspülen mit Leitungswasser, Abschleudern und Trocknen.

Die Testgewebe waren mit bleichbaren und durch Enzyme abbaubare Anschmutzungen (Fett-/Pigment-Anschmutzungen) versehen. Die Anwendung eines erfindungsgemäßen Pulverwaschmittels lieferte vergleichbare bis bessere Ergebnisse bezüglich des Weißgrades als das Pulverwaschmittel des Standes der Technik (Messung mittels Zeiss-Reflektometer bei 465 nm, Ausblendung des Aufheller-Effektes).

Die Versuche wurden jeweils dreimal wiederholt. Die in Tabelle 2 angegebenen Remissionswerte spiegeln die Durchschnittswerte über alle Messungen wieder. Unterschiede von ± 2 % in der Remission sind als signifikant anzusehen. Man erkennt, daß das erfindungsgemäße Mittel D eine Waschkraft aufweist, die derjenigen des Mittels A des Standes der Technik nicht nachsteht.

Das gewaschene Testgewebe wurde anschließend auf den Restfettgehalt untersucht. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Aus dieser Tabelle geht hervor, daß mit dem erfindungsgemäßen Waschmittel die größte Menge an Fett auf dem Testgewebe entfernt werden konnte (geringster Restfettgehalt).

Tabelle 2: Primärwaschwirkung bei 40°C

Mittel	% Remission
A	68,6
B	64,7
D	68,5

Tabelle 3: Fettentfernung bei 40°C (Bratenfett)

Mittel	extrahiertes Restfett [mg]
A	85,5
B	108,7
D	73,3

Die erfindungsgemäßen Mittel C, E, F und G schnitten unter diesen Testbedingungen mindestens so gut ab wie das Mittel D.

Patentansprüche

1. Teilchenförmiges Waschmittel, das Alkalisilikat mit molarem Verhältnis von Alkalioxid zu SiO_2 unter 1, nichtionische Tenside und Lipase, gegebenenfalls feinteiliges, hydratisiertes Alkalialumosilikat, anionische Tenside und Peroxybleichmittel sowie weitere Additive enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% niedrigethoxyliertes nichtionisches Tensid mit mittlerem Ethoxylierungsgrad von 1 bis 7 und 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% höherethoxyliertes nichtionisches Tensid mit mittlerem Ethoxylierungsgrad von 8 bis 20 enthält.
2. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich das niedrigethoxylierte nichtionische Tensid von primären C_{12} - C_{18} -Alkoholen ableitet.
3. Waschmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sich das höherethoxylierte nichtionische Tensid von primären C_{16} - C_{18} -Alkoholen ableitet.
4. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 5 Gew.-% niedrigethoxyliertes nichtionisches Tensid enthält.
5. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 5 Gew.-% höherethoxyliertes nichtionisches Tensid enthält.
6. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 100 LU/g bis 900 LU/g, insbesondere 150 LU/g bis 800 LU/g, Lipase enthält.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß niedrigethoxyliertes nichtionisches Tensid und höherethoxyliertes nichtionisches Tensid im Gewichtsverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 10, insbesondere 5 : 1 bis 1 : 5 vorliegen.

...

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu 65 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 45 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, Alkalialumosilikat, insbesondere kristallinen, hydratisierten Zeolith, enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es Alkalialumosilikat und Alkalisilikat im Gewichtsverhältnis, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, von 4 : 1 bis 10 : 1 enthält.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es 32 Gew.-% bis 45 Gew.-% Alumosilikat, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, 2 Gew.-% bis 8 Gew.-% Alkalisilikat, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, und 200 bis 450 LU/g Lipase enthält.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% niedrigethoxyliertes nichtionisches Tensid, 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% höherethoxyliertes nichtionisches Tensid, 8 Gew.-% bis 10 Gew.-% andere Tenside, 30 Gew.-% bis 40 Gew.-% feinteiligen, hydratisierten Zeolith mit einer mittleren Teilchengröße von 2,0 µm bis 3,8 µm, 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% amorphes Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 2,0 bis 2,8 oder einer Mischung aus dem amorphen Natriumsilikat mit kristallinem Schichtsilikat, insbesondere β -Natriumdisilikat oder δ -Natriumdisilikat, 18 Gew.-% bis 30 Gew.-% Peroxybleichmittel und 1 Gew.-% bis 3 Gew.-% Bleichaktivator sowie 100 LU/g bis 900 LU/g Lipase enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No

PCT/EP 94/01210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 5 C11D3/386 C11D3/08 C11D1/825

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 5 C11D

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 508 358 (PROCTER & GAMBLE) 14 October 1992 see examples 2,3 ---	1-5,7,8, 10
P,X	WO,A,94 02581 (PROCTER & GAMBLE) 3 February 1994 see page 11, line 32 - line 35; example 3 ---	1-5,7,8, 10,11
A	EP,A,0 368 589 (UNILEVER) 16 May 1990 see page 2, line 46 - line 48; claims 1,5; example 8 ---	1,6,8-10
A	WO,A,89 10954 (UNILEVER) 16 November 1989 cited in the application see claims 1,9; examples -----	1,2,4,6, 8,11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 August 1994

Date of mailing of the international search report

05. 09. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/01210

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0508358	14-10-92	AU-A- 1757992	17-11-92
		AU-A- 1798692	17-11-92
		BR-A- 9205889	05-07-94
		CA-A- 2108164	13-10-92
		CA-A- 2108165	13-10-92
		CN-A- 1066878	09-12-92
		CN-A- 1067917	13-01-93
		EP-A- 0508034	14-10-92
		WO-A- 9218597	29-10-92
		WO-A- 9218598	29-10-92
WO-A-9402581	03-02-94	EP-A- 0596184	11-05-94
		EP-A- 0587549	16-03-94
		AU-B- 4545693	14-02-94
		AU-B- 4545793	14-02-94
		AU-B- 4654293	14-02-94
		AU-B- 4654393	14-02-94
		AU-B- 4658193	14-02-94
		AU-B- 4658293	14-02-94
		EP-A- 0579295	19-01-94
		EP-A- 0587550	16-03-94
		EP-A- 0581751	02-02-94
		EP-A- 0581752	02-02-94
		EP-A- 0581753	02-02-94
		WO-A- 9402576	03-02-94
		WO-A- 9402577	03-02-94
		WO-A- 9402578	03-02-94
		WO-A- 9402579	03-02-94
		WO-A- 9402580	03-02-94
		AU-B- 5590594	08-06-94
		WO-A- 9411477	26-05-94
EP-A-0368589	16-05-90	AU-A- 4446389	17-05-90
		JP-A- 2187500	23-07-90
WO-A-8910954	16-11-89	AU-B- 617179	21-11-91
		AU-A- 3570289	29-11-89
		EP-A- 0341999	15-11-89
		JP-T- 2504165	29-11-90
		US-A- 5292448	08-03-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01210

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 5 C11D3/386 C11D3/08 C11D1/825

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 5 C11D

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 508 358 (PROCTER & GAMBLE) 14. Oktober 1992 siehe Beispiele 2,3 ---	1-5,7,8,10
P,X	WO,A,94 02581 (PROCTER & GAMBLE) 3. Februar 1994 siehe Seite 11, Zeile 32 - Zeile 35; Beispiel 3 ---	1-5,7,8,10,11
A	EP,A,0 368 589 (UNILEVER) 16. Mai 1990 siehe Seite 2, Zeile 46 - Zeile 48; Ansprüche 1,5; Beispiel 8 ---	1,6,8-10
A	WO,A,89 10954 (UNILEVER) 16. November 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,9; Beispiele -----	1,2,4,6,8,11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. August 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05. 09. 94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen..., die zur selben Patentfamilie gehören

Internat' es Aktenzeichen

PCT/EP 94/01210

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0508358	14-10-92	AU-A- 1757992	17-11-92
		AU-A- 1798692	17-11-92
		BR-A- 9205889	05-07-94
		CA-A- 2108164	13-10-92
		CA-A- 2108165	13-10-92
		CN-A- 1066878	09-12-92
		CN-A- 1067917	13-01-93
		EP-A- 0508034	14-10-92
		WO-A- 9218597	29-10-92
		WO-A- 9218598	29-10-92
WO-A-9402581	03-02-94	EP-A- 0596184	11-05-94
		EP-A- 0587549	16-03-94
		AU-B- 4545693	14-02-94
		AU-B- 4545793	14-02-94
		AU-B- 4654293	14-02-94
		AU-B- 4654393	14-02-94
		AU-B- 4658193	14-02-94
		AU-B- 4658293	14-02-94
		EP-A- 0579295	19-01-94
		EP-A- 0587550	16-03-94
		EP-A- 0581751	02-02-94
		EP-A- 0581752	02-02-94
		EP-A- 0581753	02-02-94
		WO-A- 9402576	03-02-94
		WO-A- 9402577	03-02-94
		WO-A- 9402578	03-02-94
		WO-A- 9402579	03-02-94
		WO-A- 9402580	03-02-94
		AU-B- 5590594	08-06-94
		WO-A- 9411477	26-05-94
EP-A-0368589	16-05-90	AU-A- 4446389	17-05-90
		JP-A- 2187500	23-07-90
WO-A-8910954	16-11-89	AU-B- 617179	21-11-91
		AU-A- 3570289	29-11-89
		EP-A- 0341999	15-11-89
		JP-T- 2504165	29-11-90
		US-A- 5292448	08-03-94