



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 09 745 T2 2005.04.28**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 238 052 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 09 745.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/11356**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 983 141.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/044428**

(86) PCT-Anmeldetag: **13.11.2000**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **21.06.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.09.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **07.04.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.04.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C11D 3/33**

C11D 17/06, C11D 17/00

(30) Unionspriorität:

9929840 16.12.1999 GB

(73) Patentinhaber:

Unilever N.V., Rotterdam, NL

(74) Vertreter:

Lederer & Keller, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**EBBRELL, Lesley, Bebington, Wirral, Merseyside
CH63 3JW, GB**

(54) Bezeichnung: **WASCHMITTELZUSAMMENSETZUNGEN**

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).

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

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft teilchenförmige Waschmittelzusammensetzungen, die das Maskierungsmittel, Iminodisuccinat oder Hydroxyiminodisuccinat enthalten. Die Erfindung ist besonders für Waschmittelpulver mit hoher Schüttdichte (sogenannte „kompakte“ Pulver) und für Tabletten aus verdichtetem Waschmittelpulver interessant. Die Erfindung ist insbesondere anwendbar auf Wäschewaschpulver, jedoch auch relevant für Pulver oder Tabletten zum mechanischen Geschirrwaschen.

HINTERGRUND UND STAND DER TECHNIK

[0002] Iminodisuccinat (IDS) und Hydroxyiminodisuccinat (HIDS) sind als Waschmittelbuilder und in bleichenden Waschmittelzusammensetzungen als Stabilisatoren für Peroxybleichmittelvorstufen bekannt.

[0003] US 3 697 453 (Pfizer) offenbart Waschmittelzusammensetzungen mit einem pH-Wert von 9 bis 12, die Iminodisuccinat als Waschmittelbuilder enthalten, verwendet zusammen mit Waschmitteltensid in einem Gewichtsverhältnis von 0,25 : 1 bis 10 : 1. IDS als Waschmittelbuilder wird auch in EP 757 094 A (Bayer) offenbart. HIDS wird in US 5 318 726 (Henkel) offenbart.

[0004] EP 509 382 A (W.R. Grace & Co/Hampshire Chemical Corporation) offenbart eine bleichende Waschmittelzusammensetzung, umfassend ein Bleichmittel und einen Bleichmittelstabilisator von definierter Formel, der IDS einschließt. Die Verwendung von IDS als ein Bleichmittelstabilisator wird auch in WO 97/20907 A (Procter & Gamble) offenbart.

[0005] WO 00/34427 A (Unilever) offenbart und beansprucht nicht-bleichende Wäschewaschmittelzusammensetzungen, die 0,05 bis 2,5 Gewichtsprozent IDS oder HIDS enthalten. Die Zusammensetzungen stellen verbessertes Beibehalten und/oder Wiederherstellen von Farbentreue während des Waschens, insbesondere bei niedrigem Wasch-pH-Wert, bereit. Das IDS oder HIDS ist auch ein wirksamer Chlorfänger, unter Vermin- dern des Wäscheausbleichens von chloempfindlichen Farbstoffen. Zusätzlich verbessert die Einarbeitung von IDS oder HIDS die Fleckentfernungsleistung der Zusammensetzung.

[0006] EP 678 572 A (Procter & Gamble) offenbart eine Waschpulverzusammensetzung, umfassend 10 bis 90 Gewichtsprozent eines Komplexes, umfassend ein Maskierungsmittel und ein Metallion. Das bevorzugte Maskierungsmittel ist Ethylendiamindisuccinat (EDDS) und das bevorzugte Metallion ist Magnesium.

[0007] IDS ist kommerziell in Natriumsalzform, beispielsweise als IDS-Na-Salz von Bayer erhältlich. Das Natriumsalz ist sehr wasserlöslich und das Material wird als eine wässrige Lösung (IDS-Na-Salz-Gehalt etwa 34%) und als ein festes, weißes Pulver, hergestellt aus der Lösung durch Sprühtrocknen, bezogen. Wenn IDS in ein wässriges, flüssiges Waschmittel oder in ein sprühgetrocknetes Waschpulver über die Aufschlämmung eingearbeitet werden soll, wird am zweckmäßigsten die Lösungsform angewendet. Jedoch ist es nicht für die Herstellung eines Pulvers mit hoher Schüttdichte durch einen Nicht-Turm-(Nicht-Sprühtrocknen)-Weg geeignet, weil der Wassergehalt zu hoch ist. Für solche Produkte ist es notwendig, IDS in Pulverform anzuwenden.

[0008] Jedoch ist das Pulver sehr hygroskopisch und gemäß der Anweisung des Herstellers Bayer muss es in dicht verschlossenen Behältern gelagert werden. Wenn in Kontakt mit der Atmosphäre gelagert, nimmt es schnell Wasser auf und zerfließt; das heißt, wird eine Flüssigkeit. Das Problem verschlimmert sich in Feuchtmosphären, sodass beliebige Lagerung oder Handhabung des Materials starke Probleme infolge Klebrigkeit verursacht. Wenn dieses klebrige Rohmaterial in ein Waschpulver eingearbeitet wird, ergeben sich schlechte Pulvereigenschaften.

[0009] Es wurde nun gefunden, dass dieses Problem im Wesentlichen durch teilweises Umwandeln des IDS in die Calciumform, das heißt, Bilden von Komplexen mit Calciumionen, gemildert werden kann. Die erhaltenen Ca/Na-Komplexe sind stabile Feststoffe, die wesentlich weniger hygroskopisch sind als das Natriumsalz. Sie können leicht in teilchenförmige Waschmittelzusammensetzungen eingearbeitet werden, und die erhaltenen Zusammensetzungen zeigen überraschenderweise wenig Verlust an Maskierungsaktivität, verglichen mit ähnlichen Zusammensetzungen, die das Natriumsalz enthalten.

[0010] GB 2 048 930 A (Unilever) offenbart bleichende Waschmittelzusammensetzungen, die ein organisches Phosphounatmaskierungsmittel – Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP) oder Diethylen- tria-

minpentamethylenphosphonat (DETPMP) – enthalten, als einen Komplex von Magnesium-, Calcium-, Zink- oder Aluminiumion, wobei das Molverhältnis des Metallions zu der Phosphonatverbindung mindestens 1 : 1 ist. Der Vorteil ist verbesserte Stabilität der Phosphonatverbindung in der Waschmittelzusammensetzung bei Lagerung.

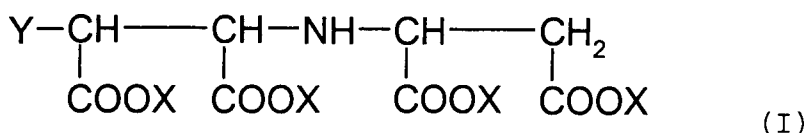
[0011] JP 09 110 813 A und JP 09 104 897 A (Nippon Shokubai) offenbaren ein Builderpulver von verminderter Hygroskopizität, basierend auf IDS, wobei Natrium-IDS mit einem anorganischen Metallsalz, vorzugsweise Zeolith, Natriumcarbonat oder Natriumsilikat, vermischt wird.

[0012] JP 09 100 497A (Lion) offenbart Waschpulver mit hoher Schüttdichte, die IDS enthalten, hergestellt durch Granulieren miteinander von Waschmittelbestandteilen, einschließlich einem anorganischen Buildersalz, z. B. Zeolith, und Natrium-IDS oder HIDS (3-20 Gewichtsprozent der Endzusammensetzung). Die Hygroskopizität von dem IDS wird ausgenutzt, um feine Zeolithteilchen zu binden und dabei das Fließen zu verbessern und die Klebrigkeit zu vermindern.

[0013] B. Karoleski und R. Hampe von der Bayer Corporation erörtern in einem Artikel mit dem Titel "Alternatives to Traditional Chelants and Dispersants", HAPPI (Household and Personal Products Industry), Band 36, Nr. 11 (November 1999), Seiten 114–118, die Maskierungseigenschaften von IDS. Die Stabilitätskonstanten von Komplexen mit verschiedenen zweiwertigen und mehrwertigen Metallionen, einschließlich Calcium und Magnesium, werden offenbart.

DEFINITION DER ERFINDUNG

[0014] Die vorliegende Erfindung stellt eine teilchenförmige Waschmittelzusammensetzung bereit, enthaltend ein Maskierungsmittel, das eine Verbindung der Formel I



darstellt,

worin Y H oder OH darstellt und X ein Gegenkation darstellt, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel I in Form eines Calciumionenkomplexes vorliegt, wobei das Molverhältnis von Calciumion zu der Verbindung der Formel I 2 : 1 bis 3 : 1 ist.

[0015] Die Erfindung stellt weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer teilchenförmigen Waschmittelzusammensetzung bereit, das den Schritt des Mischens und/oder Granulierens einer Verbindung der Formel I in Pulverform mit anderen Waschmittelbestandteilen einschließt, wobei die Verbindung der Formel I in Form eines Calciumionenkomplexes vorliegt, wobei das Molverhältnis von Calciumion zu der Verbindung der Formel I 2 : 1 bis 3 : 1 aufweist.

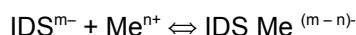
BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG IM EINZELNEN

Das IDS- oder HIDS-Salz oder -Komplex

[0016] Die erfindungsgemäße Waschmittelzusammensetzung enthält eine Verbindung der vorstehenden Formel I als einen wesentlichen Bestandteil. Wenn Y H darstellt, stellt die Verbindung IDS dar; wenn Y OH darstellt, stellt die Verbindung HIDS dar. Der Einfachheit halber wird nur IDS in der nachstehenden Beschreibung erläutert, jedoch sollte dies so zu verstehen sein, dass sie sich gleichzeitig auf HIDS bezieht.

[0017] IDS ist ein fünfzähliger Ligand; das heißt, es kann Komplexe mit Metallionen bilden, in denen Bindungen mit dem Stickstoffatom und allen vier Carboxylgruppen gebildet werden. Tatsächlich basiert seine Wirksamkeit als ein Waschmittelbuilder auf seiner Kapazität, solche Komplexe mit Calcium- und Magnesiumionen zu bilden, und seine Wirksamkeit als Bleichmittelstabilisator und für Farbpflege basiert auf seiner Kapazität zum Bilden solcher Komplexe mit Schwermetallionen, wie Eisen und Kupfer.

[0018] Die Reaktion zwischen Iminodibernsteinsäureanion IDS^{m-} und einem Metallkation Me^{n+} ist eine reversible, wiedergegeben im nachstehenden Fall von einem 1 : 1-Komplex durch die Gleichung



[0019] Ähnliche Beziehungen gelten für 2 : 1, 3 : 1 und höhere Komplexe (wobei das Verhältnis von dem Metallion zu dem IDS-Anion vorliegt).

[0020] Die Erfinder haben überraschenderweise gefunden, dass IDS in Form eines Komplexes mit Calcium wesentlich weniger hygroskopisch ist als das Natriumsalz. Die Komplexe haben ein Ca : IDS-Molverhältnis von 2 : 1 bis 3 : 1. Der 3 : 1-Komplex ist besonders bevorzugt.

[0021] Die Calciumkomplexe können durch Umsetzen des Natriumsalzes in wässriger Lösung mit der geeigneten Menge eines löslichen Calciumsalzes, vorzugsweise Calciumchlorid, hergestellt werden. Die Reaktion erzeugt auch ein lösliches anorganisches Natriumsalz (z. B. Natriumchlorid).

[0022] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das lösliche anorganische Natriumsalz, das als ein Nebenprodukt des Herstellungsverfahrens hergestellt wird, unter Anwenden eines Filtrations-schritts entfernt. Ist dies möglich, wird eine weitere, wesentliche Verminderung der Hygroskopizität beobachtet. Jedoch ist es nur möglich, wenn es einen ausreichenden Unterschied der Löslichkeit zwischen dem Komplex und dem anorganischen Salznebenprodukt gibt, welches sehr löslich ist. Je höher das Molverhältnis des Komplexes, umso niedriger seine Löslichkeit, und der 1 : 1-Komplex ist zu löslich, um eine Trennung vom Natriumchloridnebenprodukt zu erlauben. Mit dem 2 : 1-Komplex ist teilweise Trennung möglich und dies ergibt eine gewisse Verbesserung.

[0023] Jedoch sind in dieser Hinsicht CaIDS- und CaHIDS-3 : 1-Komplexe besonders bevorzugt, weil ihre Löslichkeit, verglichen mit jener des Natriumsalzes, ausreichend vermindert ist, damit Natriumchlorid durch Filtration während der Herstellung abgetrennt werden kann, aber für diese Materialien dennoch ausreichend hoch ist, um in die Waschlauge wirksam freigesetzt zu werden.

[0024] Somit beinhaltet eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung die Verwendung eines CaIDS- oder CaHIDS-3 : 1-Komplexes, der durch ein Verfahren hergestellt wurde, welches Entfernung von beliebigem anorganischem Salznebenprodukt einschließt.

Waschmittelzusammensetzungen

[0025] Die erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen enthalten IDS (oder HIDS) als einen wesentlichen Bestandteil. Dies kann bei Anteilen, die ausreichend zum Waschmittelaufbau sind, vorliegen, entweder einzeln oder in Verbindung mit weiterem Waschmittelbuilder, oder bei den viel geringeren Anteilen, die für Bleichstabilisierung geeignet sind oder für Farbpflegevorteile und Fleckentfernung in nicht-bleichenden Formulierungen, wie in WO 00/34427 A (Unilever) offenbart.

[0026] Die Menge von in der Zusammensetzung vorliegendem IDS oder HIDS kann deshalb in einem sehr breiten Bereich liegen, beispielsweise 0,05 bis 80 Gewichtsprozent. Geeignete Bereiche sind zum Beispiel 5 bis 80 Gewichtsprozent, wenn IDS der einzige oder hauptsächliche Builder ist; 1 bis 20 Gewichtsprozent, wenn es als ein Cobuilder für beispielsweise Zeolith, Phosphat oder Carbonat vorliegt; 0,5 bis 10 Gewichtsprozent für Bleichstabilisierung; 0,05 bis 2,5 Gewichtsprozent für Farbpflegevorteile in nicht-bleichenden Formulierungen.

[0027] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können andere herkömmliche Waschmittelbestandteile, wie nachstehend im Einzelnen angegeben, enthalten. Typischerweise kann eine Zusammensetzung, in der IDS als Cobuilder oder als ein Bleichmittelstabilisator vorliegt, das Nachstehende umfassen:

- (a) 5 bis 60 Gewichtsprozent von einem oder mehreren Waschmitteltensiden,
- (b) 10 bis 80 Gewichtsprozent von einem oder mehreren Waschmittelbuildern (die von IDS verschieden sind),
- (c) 0,5 bis 20 Gewichtsprozent einer Verbindung der Formel I,
- (d) gegebenenfalls andere Waschmittelbestandteile auf 100 Gewichtsprozent.

[0028] Eine nicht-bleichende Formulierung, in der ein niedrigerer Anteil IDS für Farbpflegevorteile eingeschlossen ist, kann geeigneterweise umfassen:

- (a) 5 bis 60 Gewichtsprozent von einem oder mehreren Waschmitteltensiden,
- (b) 10 bis 80 Gewichtsprozent von einem oder mehreren Waschmittelbuildern (außer IDS),
- (c) 0,05 bis 2,5 Gewichtsprozent einer Verbindung der Formel I,

(d) gegebenenfalls andere nicht-bleichende Waschmittelbestandteile auf 100 Gewichtsprozent.

[0029] Die erfindungsgemäße Waschmittelzusammensetzung liegt in Teilchenform vor. Die Erfindung ist besonders anwendbar auf Pulver mit hoher Schüttdichte und auf Tabletten, die durch Verdichten des Pulvers hergestellt werden. Bei diesen Produkten würde die Verwendung eines hygroskopischen Materials besonders problematisch sein.

[0030] Wenn in Pulverform, hat die erfindungsgemäße Zusammensetzung eine Schüttdichte von mindestens 500 g/l und vorzugsweise 600 bis 1000 g/l, bevorzugter 800 bis 1000 g/l.

[0031] Jedoch ist die Erfindung auch auf Pulver mit niedriger Schüttdichte anwendbar. In einem solchen Produkt kann beispielsweise der IDS-Komplex in Anmischung mit einem sprühtrockneten Waschmittelgrundpulver und gegebenenfalls anderen herkömmlichen Bestandteilen vermischt werden.

[0032] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch in Tablettenform vorliegen.

[0033] Während die Erfindung primär auf Wäschewaschmittelzusammensetzungen anwendbar ist, ist sie auch für mechanische Geschirrwaschmittel, sowohl Pulver als auch Tabletten, die IDS enthalten, relevant.

Herstellung der Waschmittelzusammensetzung

[0034] Wie vorstehend ausgewiesen, ist die Erfindung insbesondere auf teilchenförmige Waschmittelzusammensetzungen von hoher Schüttdichte anwendbar. Solche Zusammensetzungen können durch Nicht-Turm-(Nicht-Sprühtrocknen)-Verfahren angewendet werden, in denen teilchenförmige Rohmaterialien vermischt und/oder granuliert werden. Gemäß dieser Erfindung wird, um Zusammensetzungen dieses Typs herzustellen, der IDS-Komplex vermischt und/oder mit anderen Waschmittelbestandteilen granuliert. Das Mischen und/oder die Granulierung können geeigneterweise in einem Hochgeschwindigkeitsmischer/Granulator, beispielsweise einem Fukae-(Handelsmarke)-FSG-Mischer oder einem Loedige-Recycler (Handelsmarke), ausgeführt werden.

[0035] Die Erfindung ist auch auf Waschpulver mit niedriger Schüttdichte anwendbar. Beispielsweise kann ein Waschmittelgrundpulver durch herkömmliche Aufschlämmung erzeugende und Sprühtrocknungsverfahren hergestellt werden, und andere Bestandteile in Pulverform, einschließlich der IDS-Komplex gemäß der vorliegenden Erfindung, können zu dem Grundpulver angemischt (nachdosiert) werden.

[0036] Die Verfügbarkeit von IDS in einer nichthygroskopischen Pulverform fügt weitere Flexibilität bei der Herstellung von Waschpulvern hinzu und ist besonders wertvoll, wenn verschiedene Produkte von unterschiedlichen Schüttdichten gleichzeitig hergestellt werden.

[0037] Tabletten können durch Verdichten von Pulvern, die den IDS-Komplex enthalten, hergestellt werden.

Waschmittelkomponenten

[0038] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten auch andere herkömmliche Waschmittelbestandteile. Wesentliche Bestandteile sind Tenside (waschaktive Verbindungen) und (sofern IDS der einzige Builder ist) Waschmittelbuilder.

[0039] Die Waschmittelzusammensetzungen werden als wesentliche Bestandteile, eine oder mehrere waschaktive Verbindungen (Tenside) enthalten, die aus Seife und anionischen, kationischen, nichtionischen, amphoteren und zwitterionischen waschaktiven Nicht-Seifen-Verbindungen und Gemischen davon ausgewählt sind. Viele geeignete waschaktive Verbindungen sind erhältlich und werden ausführlich in der Literatur, beispielsweise in "Surface-Active Agents and Detergents", Bände I und II, von Schwartz, Perry und Berch, beschrieben.

[0040] Die bevorzugten waschaktiven Verbindungen, die verwendet werden können, sind Seifen und synthetische anionische und nichtionische Nicht-Seifen-Verbindungen.

[0041] Anionische Tenside sind dem Fachmann gut bekannt. Beispiele schließen Alkylbenzolsulfonate, insbesondere lineare Alkylbenzolsulfonate mit einer Alkylkettenlänge von C₈-C₁₅, primäre und sekundäre Alkylsulfate, insbesondere primäre C₈-C₁₅-Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Olefinsulfonate, Alkylxylolsulfonate, Dial-

kylsulfosuccinate und Fettsäureestersulfonate ein. Natriumsalze sind im Allgemeinen bevorzugt.

[0042] Nichtionische Tenside, die verwendet werden können, schließen die primären und sekundären Alkoholethoxylate, insbesondere die aliphatischen C_8 - C_{20} -Alkohole, ethoxyliert mit im Durchschnitt 1 bis 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol, und ganz besonders die primären und sekundären aliphatischen $_{10}$ - C_{15} -Alkohole, ethoxyliert mit im Durchschnitt 1 bis 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol, ein. Nicht-ethoxylierte nichtionische Tenside schließen Alkylpolyglycoside, Glycerinmonoether und Polyhydroxyamide (Glucamid) ein.

[0043] Kationische Tenside, die verwendet werden können, schließen quaternäre Ammoniumsalze der allgemeinen Formel $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$, worin die Gruppen R lange oder kurze Kohlenwasserstoffketten, typischerweise Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder ethoxylierte Alkylgruppen darstellen und X ein solubilisierendes Kation darstellt (beispielsweise Verbindungen, worin R_1 eine C_8 - C_{22} -Alkylgruppe, vorzugsweise eine C_8 - C_{10} - oder $_{12}$ - C_{14} -Alkylgruppe, darstellt, R_2 eine Methylgruppe darstellt und R_3 und R_4 , die gleich oder verschieden sein können, Methyl- oder Hydroxyethylgruppen darstellen) und kationische Ester (beispielsweise Cholinester) ein.

[0044] In einem besonders bevorzugten kationischen Tensid der allgemeinen Formel $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$ gibt R_1 eine C_8 - C_{10} - oder C_{12} - C_{14} -Alkylgruppe wieder, R_2 und R_3 geben Methylgruppen wieder und R_4 gibt eine Hydroxyethylgruppe wieder.

[0045] Amphotere Tenside, Aminoxide und zwitterionische Tenside, beispielsweise Betaine, können auch vorliegen.

[0046] Vorzugsweise liegt die Menge an anionischem Tensid im Bereich von 5 bis 50 Gewichtsprozent der Gesamtzusammensetzung. Bevorzugter liegt die Menge an anionischem Tensid im Bereich von 8 bis 35 Gewichtsprozent.

[0047] Nichtionisches Tensid, falls vorliegend, wird vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 1 bis 20 Gewichtsprozent verwendet.

[0048] Die Gesamtmenge an vorliegendem Tensid liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis 60 Gewichtsprozent.

[0049] Die Zusammensetzungen können geeigneterweise 10 bis 80%, vorzugsweise 15 bis 70 Gewichtsprozent, waschmittelbuilder enthalten. Vorzugsweise liegt die Menge an Builder im Bereich von 15 bis 50 Gewichtsprozent.

[0050] Die Waschmittelzusammensetzungen können als Builder ein kristallines Aluminosilikat, vorzugsweise ein Alkalimetallaluminosilikat, bevorzugter ein Natriumaluminosilikat (Zeolith), enthalten.

[0051] Der als ein Builder verwendete Zeolith kann der kommerziell erhältliche Zeolith A (Zeolithe 4A) sein, der nun vielfach in Wäschewaschmittelpulvern verwendet wird. Alternativ kann der Zeolith Maximum-Aluminium-Zeolith-P (Zeolith MAP), beschrieben und beansprucht in EP 384 070 B (Unilever) und kommerziell erhältlich als Doucil-(Handelsmarke)-A24 von Crosfield Chemicals Ltd., GB, eingesetzt werden. Zeolith-MAP wird als ein Alkalimetallaluminosilikat des Zeolith-P-Typs mit einem Silizium-zu-Aluminium-Verhältnis, das 1,33 nicht übersteigt, vorzugsweise im Bereich von 0,90 bis 1,33, vorzugsweise im Bereich von 0,90 bis 1,20, definiert.

[0052] Besonders bevorzugt ist Zeolith-MAP mit einem Silizium-zu-Aluminium-Verhältnis, das 1,07 nicht übersteigt, bevorzugter etwa 1,00. Die Teilchengröße des Zeoliths ist nicht kritisch. Zeolith-A oder Zeolith-MAP von beliebiger, geeigneter Teilchengröße kann verwendet werden.

[0053] Bevorzugt sind gemäß der vorliegenden Erfindung auch Phosphatbuilder, insbesondere Natriumtripolyphosphat. Dies kann in Kombination mit Natriumorthophosphat und/oder Natriumpyrophosphat verwendet werden.

[0054] Andere anorganische Builder, die zusätzlich oder alternativ vorliegen können, schließen Natriumcarbonat, Schichtsilikat, amorphe Aluminosilikate ein.

[0055] Organische Builder, die vorliegen können, sowie IDS selbst, schließen Polycarboxylatpolymere, wie Polyacrylate und Acryl/Maleinsäure-Copolymere, Polyaspartate, monomere Polycarboxylate, wie Citrate, Glu-

conate, Oxydisuccinate, Glycerinmono-, -di- und -trisuccinate, Carboxymethyloxysuccinate, Carboxymethylomalonate, -dipicolinate, Hydroxyethyliminodiacetate, Alkyl- und Alkenylmalonate und -succinate und sulfonierte Fettsäuresalze, ein.

[0056] IDS und andere organische Builder können in geringen Mengen als Ergänzungsmittel zu anorganischen Buildern, wie Phosphate und Zeolithe, verwendet werden. Besonders bevorzugte ergänzende organische Builder sind Citrate, die geeigneterweise in Mengen von 5 bis 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 10 bis 25 Gewichtsprozent, verwendet werden, und Acrylpolymeren, vor allem Acryl/Malleinsäure-Copolymere, die geeigneterweise in Mengen von 0,5 bis 15 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 10 Gewichtsprozent, verwendet werden.

[0057] Sowohl anorganische als auch organische Builder liegen vorzugsweise in Alkalimetallsalzform, insbesondere Natriumsalzform, vor.

[0058] Die erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen können auch geeigneterweise ein Bleichmittelsystem enthalten. Dies basiert vorzugsweise auf Peroxybleichmittelverbindungen, beispielsweise anorganischen Persalzen oder organischen Peroxysäuren, die in wässriger Lösung Wasserstoffperoxid ergeben können. Geeignete Peroxybleichmittelverbindungen schließen organische Peroxide, wie Harnstoffperoxid, und anorganische Persalze, wie die Alkalimetallperborate, -percarbonate, -perphosphate, -persilikate und -persulfate, ein. Bevorzugte anorganische Persalze sind Natriumperboratmonohydrat und -tetrahydrat und Natriumpercarbonat. Besonders bevorzugt ist Natriumpercarbonat mit einer Schutzbeschichtung gegen Destabilisierung durch Feuchtigkeit. Natriumpercarbonat mit einer Schutzbeschichtung, umfassend Natriummetaborat und Natriumsilikat, wird in GB 2 123 044 B (Kao) offenbart.

[0059] Die Peroxybleichmittelverbindung liegt geeigneterweise in einer Menge von 5 bis 35 Gewichtsprozent, vorzugsweise 10 bis 25 Gewichtsprozent, vor.

[0060] Die Peroxybleichmittelverbindung kann in Verbindung mit einem Bleichmittelaktivator (Bleichmittelvorstufe) verwendet werden, um die Bleichmittelwirkung bei niedrigen Waschttemperaturen zu verbessern. Die Bleichmittelvorstufe liegt geeigneterweise in einer Menge von 1 bis 8 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 bis 5 Gewichtsprozent, vor.

[0061] Bevorzugte Bleichmittelvorstufen sind Peroxycarbonsäurevorstufen, insbesondere Peressigsäurevorstufen und Peroxybenzoesäurevorstufen, und Peroxykohlenstoffvorstufen. Eine besonders bevorzugte Bleichmittelvorstufe, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet ist, ist N,N,N',N'-Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED). Die neuen quaternären Ammonium- und Phosphoniumbleichmittelvorstufen, die in US 4 751 015 und US 4 818 426 (Lever Brothers Company) und EP 402 971 A (Unilever) offenbart werden, sind auch von großem Interesse. Besonders bevorzugt sind Peroxycarbonsäurevorstufen, insbesondere Chollyl-4-sulfophenylcarbonat. Auch von Interesse sind Peroxybenzoesäurevorstufen, insbesondere N,N,N-Trimethylammoniumtoluoyloxybenzolsulfonat, und die in EP 284 292 A und EP 303 520 A (Kao) offenbarten kationischen Bleichmittelvorstufen.

[0062] Ein Bleichmittelstabilisator (Schwermetallmaskierungsmittel) kann ebenfalls vorliegen. Anders als IDS schließen geeignete Bleichmittelstabilisatoren Ethylendiamintetraacetat (EDTA) und die Polyphosphonate, wie Dequest (Handelsmarke), EDTMP, ein.

[0063] Die Waschmittelzusammensetzungen können auch ein oder mehrere Enzyme enthalten. Geeignete Enzyme schließen die Proteasen, Amylasen, Cellulasen, Oxidasen, Peroxidasen und Lipolasen, die zur Einarbeitung in die Waschmittelzusammensetzungen geeignet sind, ein.

[0064] Bevorzugte proteolytische Enzyme (Proteasen) sind katalytisch aktive Proteinmaterialien, die Proteinarten von Stämmen, falls in Textilflecken in einer Hydrolysereaktion vorliegend, abbauen oder verändern. Sie können von beliebigem geeignetem Ursprung, wie pflanzlichem, tierischem, bakteriellem oder Hefeursprung, sein. Proteolytische Enzyme oder Proteasen von verschiedenen Qualitäten und Ursprüngen und mit einer Aktivität bei verschiedenen pH-Bereichen von 4–12 sind erhältlich. Proteasen von sowohl hohem als auch niedrigem isoelektrischem Punkt sind geeignet.

[0065] Andere Enzyme, die geeigneterweise vorliegen können, schließen Lipasen, Amylasen und Cellulasen, einschließlich hochaktive Cellulasen (wie "Carezyme"), ein.

[0066] In teilchenförmigen Waschmittelzusammensetzungen werden Waschmittelenzyme üblicherweise in Granulatform in Mengen von etwa 0,1 bis etwa 3,0 Gewichtsprozent angewendet. Jedoch kann eine beliebige geeignete physikalische Form von Enzym in beliebiger wirksamer Menge verwendet werden.

[0067] Antiwiederablagerungsmittel, beispielsweise Celluloseester und -ether, zum Beispiel Natriumcarboxymethylcellulose, können auch vorliegen.

[0068] Die Zusammensetzungen können auch schmutzfreisetzen Polymere, beispielsweise sulfonierte und nichtsulfonierte PET/POET-Polymere, sowohl endverkappt als auch nicht-endverkappt, und Polyethylenglycol/Polyvinylalkohol-Pfropfcopolymere, wie Sokolan (Handelsmarke) HP22, enthalten.

[0069] Besonders bevorzugte schmutzfreisetzen Polymere sind die sulfonierten nicht-endverkappten Polyester, die in WO 95 32997 A (Rhodia Chimie) beschrieben und beansprucht werden.

[0070] Andere Bestandteile, die vorliegen können, schließen Lösungsmittel, hydrotrope Stoffe, Fluoreszenzmittel, Photobleichmittel, Schaumverstärker oder Schaumbremser (Antischaummittel), falls geeignet, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumsilikat, Natriumsulfat, Calciumchlorid, andere anorganische Salze, Textil-konditionierende Verbindungen und Parfüms ein.

BEISPIELE

[0071] Die Erfindung wird weiterhin durch die nachstehenden, nicht-begrenzenden Beispiele erläutert, worin Teil- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen sind, sofern nicht anders ausgewiesen.

BEISPIEL 1 UND VERGLEICHSBEISPIEL A

Herstellung von CaIDS und MgIDS

[0072] Eine 0,04 M wässrige Lösung von NaIDS (von Bayer) wurde hergestellt und der pH-Wert mit 1 M NaOH-Lösung auf 12 eingestellt. CaCl_2 - oder MgCl_2 -Lösung wurde langsam unter Rühren zugegeben, unter Gewinnung eines Endmolverhältnisses von Ca oder Mg zu IDS von 1 : 1, 2 : 1 oder 3 : 1. Ein weißer Niederschlag bildete sich mit der langsamen Zugabe der Ca- oder Mg-Salzlösung. Im Fall von niedrigen Molverhältnissen von Ca oder Mg : IDS bildete sich der Niederschlag, löste sich dann jedoch wieder auf. Das Mg : IDS bildete auch einen dickeren, gelatinöseren Niederschlag als Ca : IDS. Nachdem die erforderliche Menge an Ca- oder Mg-Chloridsalzlösung zugegeben war, wurde der pH-Wert zurück auf 12 erneut eingestellt. Das trockene Salz wurde durch Sammeln der gesamten Flüssigkeit und des Niederschlags und Gefriertrocknen erhalten.

Wasseraufnahmemessungen

[0073] Das trockene Salz wurde unter Verwendung von Mörser und Pistill zerkleinert. Das trockene Salz wurde gesiebt, unter Gewinnung einer Fraktion mit einer konstanten Größe und deshalb konstanten Oberfläche. Die Größenfraktion 355–500 Mikrometer wurde als ein repräsentativer Teil von normalen Waschmittelpulvern ausgewählt. Ungefähr 1-g-Portionen von diesen gesiebten Ca : IDS- und Mg : IDS-Pulvern wurden in Kunststoffschälchen abgewogen. Diese offenen Schälchen wurden in einer Feuchtigkeitskammer bei 20°C/75% RH gelagert, wobei die relative Luftfeuchtigkeit durch eine Atmosphäre von gesättigter NaCl (≈ 6 M) erzeugt wurde.

[0074] Die Schalen wurden periodisch über einen Zeitraum von 7 Tagen Lagerung unter diesen Bedingungen erneut gewogen und die % Wasseraufnahme wurde berechnet.

Beispiel 1

Wasseraufnahme von CaIDS-Komplexen

Lagerungszeit	% Wasseraufnahme (bei 20°C/75% RH)			
	NaIDS	CaIDS (1:1)	CaIDS (2:1)	CaIDS (3:1)
1 Stunde	2,02	1,61	1,24	2,01
8 Stunden	9,87	7,76	5,19	6,94
1 Tag	23,93	20,06	11,87	12,51
2 Tage	40,57**	33,23	18,33	17,86
3 Tage	53,50**	44,28**	24,92	23,86
7 Tage	83,32**	80,78**	53,56*	50,06

* etwas Klebrigkeit und Klumpenbildung beobachtet

** Proben hatten sich verflüssigt

[0075] Der CaIDS-3 : 1-Komplex war noch in rieselfähiger Pulverform nach 7 Tagen.

Vergleichsbeispiel A

Wasseraufnahmeergebnisse an MgIDS-Komplexen

Lagerungszeit	% Wasseraufnahme (bei 20°C/75% RH)			
	NaIDS	MgIDS (1:1)	MgIDS (2:1)	MgIDS (3:1)
1 Stunde	2,02	2,03	2,25	2,10
8 Stunden	9,87	8,51	8,22	8,12
1 Tag	23,93	22,77	22,34	20,60
2 Tage	40,57**	32,61*	31,27	28,46
3 Tage	53,50**	42,26*	40,15*	37,03*
7 Tage	83,32**	83,64**	78,20**	71,97**

* Proben zeigten Anzeichen von etwas Flüssigkeitsbildung

** Proben hatten sich vollständig verflüssigt

BEISPIEL 2

Herstellung von CaIDS-3 : 1-Komplex

[0076] Dieses Beispiel zeigt den Vorteil des Abtrennens von dem als ein Nebenprodukt gebildeten Natriumchlorid. Das Verfahren war im Allgemeinen ähnlich zu jenem von Beispiel 1, jedoch mit einem zugeführten Fil-

trationsschritt.

[0077] Eine 0,04 M-Lösung von NaIDS wurde hergestellt und der pH-Wert mit 1 M NaOH-Lösung auf 12 eingestellt. (0,12 M CaCl_2 -Lösung wurde unter Rühren langsam zugegeben, unter Gewinnung eines Endmolverhältnisses von 3 : 1 Ca : IDS). Ein weißer Niederschlag bildete sich mit der langsamen Zugabe der Ca-Salzlösung. Nachdem die geforderte Menge an Ca-Salzlösung zugegeben war, wurde der pH-Wert erneut auf 12 zurück eingestellt.

[0078] Die erhaltene Aufschlämmung wurde unter Vakuum durch ein auf einen Büchner-Trichter passendes 542-Filterpapier filtriert. Dies entfernte die Mehrheit von während der Reaktion von NaIDS mit CaCl_2 gebildetem NaCl. Der Filterkuchen wurde in einem Ofen über Nacht bei 120°C getrocknet.

[0079] Die Wasseraufnahme von diesem Material und von einer Kontrollprobe, die durch einen Filtrationschritt hergestellt wurde, wurde wie in Beispiel 1 gemessen und die Ergebnisse waren wie nachstehend gezeigt.

Lagerungszeit	% Wasseraufnahme (bei 20°C/75% RH)	
	Ca IDS (3:1) mit NaCl	Ca IDS (3:1) minus NaCl
1 Tag	19,30	7,03
2 Tage	25,72	7,29
7 Tage	34,96	9,44
14 Tage	47,26	12,02
21 Tage	55,73	16,06

[0080] Beide Proben verblieben als Pulver während des Lagerungszeitraums. Die ohne Filtration hergestellte Probe zeigte nach 21 Tagen eine gewisse schwache Klebrigkeit, wenn auch nicht früher, während die mit einem Filtrationsschritt hergestellte Probe auch nach 21 Tagen Lagerung vollständig rieselfähig war.

[0081] Die sehr niedrigen Wasseraufnahmezahlen für das 3 : 1-CaIDS ohne NaCl sind hervorzuheben.

BEISPIEL 3

Herstellung und Wasseraufnahme von CaHIDS

[0082] 3 : 1-CaHIDS-Komplexe wurden durch die in Beispiel 1 (ohne Filtration) und Beispiel 2 (mit Filtration) beschriebenen Verfahren hergestellt. Das Ausgangs-NaHIDS war von Nippon Shokubai.

[0083] Die Wasseraufnahmeergebnisse waren wie nachstehend:

Lagerungszeit	% Wasseraufnahme (bei 20°C/75% RH)		
	NaHIDS	CaHIDS (3:1) + NaCl	CaHIDS (3:1) minus NaCl
5 Stunden	6,69	7,87	7,00
1 Tag	26,99	11,26	10,79
2 Tage	42,96	13,15	11,98
4 Tage	66,03**	19,59	15,20
7 Tage	70,70**	21,96	16,58

** Proben hatten sich verflüssigt

[0084] Beide CaHIDS-3 : 1-Proben waren rieselfähige Pulver nach 7 Tagen Lagerung.

BEISPIEL 4

Waschmittelzusammensetzung

[0085] Eine teilchenförmige Waschmittelzusammensetzung wurde durch ein herkömmliches Aufschläm-
mungserzeugungs- und Sprühtrocknungsverfahren zu der nachstehenden Formulierung hergestellt:

	Gewichts-%
Natrium-lineares Alkylbenzolsulfonat (NaLAS)	22,92
Natriumsilikat (wasserfrei)	5,37
Natriumtripolyphosphat	18,67
Natriumcarboxymethylcellulose	0,25
Polyacrylatpolymer	0,70
Calcit	10,00
Natriumsulfat, Fluoreszenzmittel, Wasser, Ver- unreinigungen	auf 100

Probenherstellung und Lagerung

[0086] 50-g-Proben des Waschmittelgrundpulvers wurden in Glasgefäße eingewogen und 1,25 Gewichtspro-
zent IDS- oder HIDS-Salz (180–250 Mikrometer Siebfraktion) wurden zugegeben. Die Gefäße wurden ver-
schlossen und das Waschpulver sorgfältig mit dem IDS oder HIDS auf einem Walzenmischer für 1 Stunde ver-
mischt.

[0087] Der Inhalt von jedem Gefäß wurde dann zu offenen Kartontablets überführt und für einen Zeitraum
von 7 Tagen in einer gesteuerten Temperatur/Feuchtigkeitslagerung (37°C/70% RH) gelagert. Die Pulver wur-
den periodisch erneut gewogen und Wasseraufnahme berechnet.

Beispiel 4a

Wasseraufnahmemessungen (Waschmittelpulver + IDS)

Lagerungszeit	% Wasseraufnahme (bei 37°C/70% RH)		
	Kein Maskierungsmittel	NaIDS 1,25%	CaIDS (3:1, minus NaCl) 1,25%
2 Stunden	2,69	3,12	3,20
7 Tage	4,10	6,07	4,98

Beispiel 4b

Wasseraufnahmemessungen (Waschmittelpulver + HIDS)

Lagerungszeit	% Wasseraufnahme (bei 37°C/70% RH)		
	Kein Maskierungsmittel	NaHIDS 1,25%	CaHIDS (3:1, minus NaCl) 1,25%
2 Stunden	2,69	3,09	2,90
7 Tage	4,10	5,48	4,96

[0088] Einarbeitung von NaIDS oder NaHIDS in Waschmittelpulverzusammensetzungen ergab eine erhöhte Wasseraufnahme von Waschmittelpulvern bei Lagerung, da diese Materialien hygroskopisch sind. Dies ergab erhöhte Klebrigkeit der Pulver, insbesondere nach Lagerung. Die Verwendung der Ca-Form von IDS oder HIDS senkte den Anteil der Wasseraufnahme, unter Minimieren von beliebigen negativen auf physikalische Pulvereigenschaften.

Messung der Kuchenbildung

[0089] Zur Messung der Kuchenbildung wurden homogene Proben von gelagerten Waschmittelpulvern zuerst durch Walzenvermischen in verschlossenen Glasgefäßen für 1 Stunde erhalten.

[0090] Verdichtung und Kuchenbildung wurden unter Verwendung einer Apparatur, umfassend einen eingeteilten, offen endend Perspezylinder der Höhe 80 mm und mit einem Innendurchmesser von 24 mm, der auf einer Aluminiumgrundplatte steht und an seinem oberen Ende mit einem Kolben mit einer großen, flachen, kreisförmigen Spitze ausgestattet ist, an der zylindrische Gewichte angebracht werden können, gemessen.

[0091] Der Zylinder wurde mit Pulver zu einer Höhe von 30 mm gefüllt, der Kolben eingeschoben, bis er gerade das Obere des Pulvers berührt, und ein 1-kg-Gewicht wurde auf dem Oberen des Kolbens angeordnet. Das Gewicht wurde nach 2 Minuten entfernt und die Verdichtung der Pulverprobe (das Absinken seines Spiegels in mm) wurde unter Verwendung der Einteilungen an dem Zylinder gemessen und aufgezeichnet.

[0092] Der erhaltene "Kuchen" des Pulvers wurde von dem unteren Ende des Zylinders mit Hilfe des Kolbens auf die Grundplatte herausgedrückt. 20-g-Gewichte wurden auf das Obere des Pulverkuchens gestellt, bis der Kuchen zerfiel, und das Gesamtgewicht, das zum Zerfall des Kuchens erforderlich ist (Testbewertung der Verdichtung von ungestütztem Material oder UCT in g), wurde aufgezeichnet.

[0093] Höhere UCT-Werte wurden erhalten, wenn ein höheres Verdichtungs-niveau erreicht wurde; das heißt, die "Pulverkuchen" wurden fester. Erhöhte Verdichtung und höhere UCT-Werte waren im Allgemeinen auch mit einer erhöhten Wasseraufnahme verbunden.

Beispiel 4c

Messung von Kuchenbildung (Waschmittelpulver + IDS)

	Gelagerte Waschmittelpulver (7 Tage bei 37°C/70% RH - offene Tabletts)		
	Kein Maskierungsmittel	NaIDS 1,25%	CaIDS 3:1 (minus NaCl) 1,25%
Verdichtung (mm)	7	9	5
UCT (g)	280	340	220

Beispiel 4d

Messung von Kuchenbildung (Waschmittelpulver + HIDS)

	Gelagerte Waschmittelpulver (7 Tage bei 37°C/70% RH - offene Tabletts)		
	Kein Maskierungsmittel	NaHIDS 1,25%	CaHIDS 3:1 (minus NaCl) 1,25%
Verdichtung (mm)	7	8	6
UCT (g)	280	320	240

BEISPIEL 5

Farbpflegeteistung von CaIDS und CaHIDS in Waschmittelpulvern: Wiederherstellung/Wiedergewinnung von gefärbten Textilien, die farbgeschädigt wurden, indem man sie Kupferionen aussetzte

[0094] Diese Versuche zeigen, dass die Vorteile von IDS und HIDS beim Wiederherstellen von farbgeschädigten gefärbten Textilien beibehalten werden, wenn IDS oder HIDS in Form eines Ca-Komplexes verwendet werden.

[0095] Die verwendeten Textilien waren mit Direct Red 80 gefärbte Baumwolle. Sie wurden mit entmineralisiertem Wasser, das 0,5 ppm Cu²⁺-Ionen enthielt, und mit einem pH-Wert, eingestellt auf 6,5 mit Hilfe von Natriumhydroxid, vorbehandelt. Die Vorbehandlung wurde unter Verwendung von Tergotometern bei 30°C, 90 U/min und einem Lauge-zu-Tuch-Verhältnis von 200 : 1 ausgeführt, dann wurden die Textilien auf der Leine getrocknet.

[0096] Die Textilien wurden dann in einer Waschlauge, die 2,5 g/l der Waschmittelzusammensetzung (wie

vorstehend verwendet) und 0,5 ppm Cu^{2+} in 20/6° Ca/Mg Französischer Wasserhärte enthielt, gewaschen: der pH-Wert wurde unter Verwendung von verdünnter Schwefelsäure von 9,9 auf 9,5 eingestellt. Die Waschgänge wurden in Tergotometern bei 30°C, 90 U/min und einem Lauge-zu-Tuch-Verhältnis von 200 : 1 ausgeführt. Die Waschgänge wurden von zwei Spülungen in 20/6° Ca/Mg Französischer Wasserhärte, enthaltend 0,05 ppm Cu^{2+} bei einem Lauge-zu-Tuch-Verhältnis von 200 : 1, gefolgt und die Textilien wurden dann auf der Leine getrocknet.

[0097] Die Maskierungsmittel, falls vorliegend, wurden direkt in die Waschlauge in Mengen dosiert, um das Äquivalent von 1,25% (auf das Gewicht der Waschmittelzusammensetzung) von NaIDS oder NaHIDS zu ergeben.

[0098] Die Farbveränderungen wurden über die Änderung des Reflexionsvermögens bei 620 nm, wobei der Standard die Textilien vor der Vorbehandlung war, verfolgt. Alle Werte waren negativ, das Ideal ist der kleinstmögliche negative wert.

[0099] Farbveränderungen wurden auch als Grad oder % Wiedergewinnung von kupfergeschädigten Textilien; das heißt als ein % der maximal möglichen Wiedergewinnung, aufgezeichnet.

[0100] Die Ergebnisse werden in der nachstehenden Tabelle gezeigt.

[0101] Keine wesentlichen Unterschiede in der Leistung wurden zwischen dem NaIDS und dem CaIDS beobachtet. Diese Ergebnisse zeigen, dass es keinen Verlust an Farbpflegeleistung beim Waschen gibt, wenn IDS als ein Ca-Komplex eingearbeitet wird.

Beispiel 5a: CaIDS

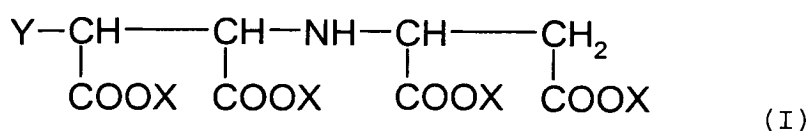
	ΔR bei 620 nm			
	Keine Maskierung	NaIDS	CaIDS (3:1, + NaCl)	CaIDS (3:1, minus NaCl)
Nach Vorbehandlung	-15,80	-15,63	-16,35	-14,65
Nach Wäsche	-10,30	-3,41	-3,56	-3,56
	% Wiedergewinnung			
Nach Wäsche	34,8	78,2	78,2	74,4

Beispiel 5b: CaHIDS,

	ΔR bei 620 nm			
	Keine Maskierung	NaHIDS	CaHIDS (3:1, + NaCl)	CaHIDS (3:1, minus NaCl)
Nach Vorbehandlung	-24,90	-25,54	-26,67	-28,78
Nach Wäsche	-15,17	-7,10	-8,08	-10,42
	% Wiedergewinnung			
Nach Wäsche	39,1	72,2	69,7	63,8

Patentansprüche

1. Teilchenförmige Waschmittelzusammensetzung, enthaltend ein Maskierungsmittel, das eine Verbindung der Formel I



darstellt,

worin Y H oder OH darstellt und X ein Gegenkation darstellt, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verbindung der Formel I in Form eines Calciumionenkomplexes vorliegt, wobei das Molverhältnis von Calciumion zu der Verbindung der Formel I 2 : 1 bis 3 : 1 ist.

2. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Calciumion zu der Verbindung der Formel I 3 : 1 ist.

3. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Calciumionenkomplex der Verbindung der Formel I durch ein Verfahren erhalten werden kann, das Entfernen von beliebigem anorganischem Salznebenprodukt einschließt.

4. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Wäsche-waschmittelzusammensetzung ist, umfassend

- (a) 5 bis 60 Gewichtsprozent von einem oder mehreren Waschmitteltensiden,
- (b) 10 bis 80 Gewichtsprozent von einem oder mehreren Waschmittelbuildern,
- (c) 0,5 bis 10 Gewichtsprozent der Verbindung der Formel I in Form eines Calciumionenkomplexes,
- (d) gegebenenfalls weitere Waschmittelbestandteile auf 100 Gewichtsprozent.

5. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine nicht-bleichende Wäschewaschmittelzusammensetzung ist, umfassend:

- (a) 5 bis 60 Gewichtsprozent von einem oder mehreren Waschmitteltensiden,
- (b) 10 bis 80 Gewichtsprozent von einem oder mehreren Waschmittelbuildern,
- (c) 0,05 bis 2,5 Gewichtsprozent der Verbindung der Formel I in Form eines Calciumionenkomplexes,
- (d) gegebenenfalls weitere nicht-bleichende Waschmittelbestandteile auf 100 Gewichtsprozent.

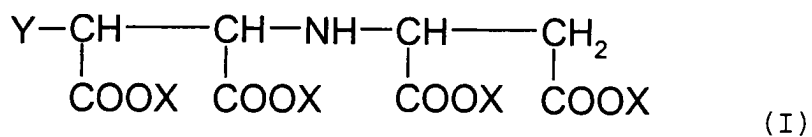
6. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Pulverform vorliegt und eine Schüttdichte von mindestens 500 g/l aufweist.

7. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 6, die eine Schüttdichte von 600 bis 1000 g/l aufweist.

8. Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Tablettenform

vorliegt.

9. Verfahren zur Herstellung einer teilchenförmigen Waschmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, das den Schritt des Vermischens und/oder Granulierens einer Verbindung der Formel I



worin Y H oder OH darstellt und X ein Gegenkation darstellt, in Pulverform mit weiteren Waschmittelbestandteilen einschließt, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel I in Form eines Calciumionenkomplexes vorliegt, wobei das Molverhältnis von Calciumion zu der Verbindung der Formel I 2 : 1 bis 3 : 1 ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen