



(11) **EP 1 735 422 B2**

(12) **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**
Nach dem Einspruchsverfahren

- (45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
15.10.2014 Patentblatt 2014/42
- (51) Int Cl.:
C11D 3/39 (2006.01) **C11D 17/00** (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
- (45) Hinweis auf die Patenterteilung:
20.08.2008 Patentblatt 2008/34
- (86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2005/003699
- (21) Anmeldenummer: **05728973.8**
- (87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2005/100525 (27.10.2005 Gazette 2005/43)
- (22) Anmeldetag: **08.04.2005**

(54) **WASSERLÖSLICH UMHÜLLTE BLEICHMITTELTEILCHEN**
BLEACHING AGENT PARTICLES ENCAPSULATED IN A WATER-SOLUBLE MATERIAL
PARTICULES D'AGENT DE BLANCHIMENT A ENROBAGE SOLUBLE DANS L'EAU

- | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR</p> <p>(30) Priorität: 15.04.2004 DE 102004018790</p> <p>(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.12.2006 Patentblatt 2006/52</p> <p>(73) Patentinhaber: Henkel AG & Co. KGaA 40589 Düsseldorf (DE)</p> <p>(72) Erfinder:
• ASSMANN, Georg 41363 Jüchen (DE)
• SPECKMANN, Horst-Dieter 40764 Langenfeld (DE)
• MEIER, Frank 40589 Düsseldorf (DE)</p> | <p>• WERNER, Helga 41569 Rommerskirchen (DE)</p> <p>(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 074 730 EP-A- 0 653 485
EP-B1- 0 852 259 WO-A1-00/17309
WO-A1-94/00524 WO-A2-02/074891
GB-A- 1 140 114 US-A- 3 770 816
US-A- 4 225 451 US-A- 5 200 236</p> <p>• Datenblatt Acrylsol ASE 60, 2007</p> <p>• G. REINHARDT: 'Nitrogen-containing preformed peracids: potential' 5TH WORLD SURFACTANTS CONGRESS CESIO 2000 Bd. 2, 2000, Seiten 1244 - 1252</p> <p>• G. REINHARDT: 'Imidoperoxycarbonsäuren als potentielle Bleichmittel für die Waschmittelindustrie' SÖFW-JOURNAL Bd. 120, Juli 1994, Seiten 411 - 416</p> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

EP 1 735 422 B2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Patentanmeldung betrifft wasserlöslich umhüllte Peroxocarbonsäureteilchen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in insbesondere flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln.

[0002] Bei Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger Form vorliegen und/oder größere Mengen an Wasser enthalten, kann es aufgrund von chemischer Inkompatibilität der einzelnen Inhaltsstoffe zu negativen Wechselwirkungen dieser Inhaltsstoffe untereinander und zur Abnahme ihrer Aktivität und damit zur Abnahme der Waschleistung des Mittels insgesamt kommen, auch wenn es nur relativ kurz gelagert wird. Diese Aktivitätsabnahme betrifft prinzipiell alle Waschmittelinhaltsstoffe, welche im Waschprozeß chemische Reaktionen ausführen, um zum Waschergebnis beizutragen, insbesondere Bleichmittel und Enzyme, obwohl auch tensidische oder sequestrierende Inhaltsstoffe, die für Lösungsvorgänge oder Komplexierungsschritte verantwortlich sind, insbesondere in Gegenwart der genannten chemisch reaktiven Inhaltsstoffe insbesondere in flüssigen, wäßrigen Systemen nicht unbegrenzt lagerstabil sind.

[0003] Zur Lösung dieses Problems ist verschiedentlich vorgeschlagen worden, nicht alle für ein gutes Wasch- beziehungsweise Reinigungsergebnis wünschenswerten Inhaltsstoffe gleichzeitig in ein flüssiges Mittel einzuarbeiten, sondern dem Anwender des Mittels mehrere Komponenten zur Verfügung zu stellen, die er erst kurz vor dem oder während des Wasch- beziehungsweise Reinigungsvorgangs zusammengeben soll und die jeweils nur miteinander verträgliche Inhaltsstoffe enthalten, welche erst unter den Anwendungsbedingungen gemeinsam zum Einsatz kommen. Das gemeinsame Dosieren mehrerer Komponenten wird im Vergleich zum Dosieren nur eines einzigen Mittels jedoch vom Anwender oft als zu aufwendig empfunden.

[0004] Imidoperoxycarbonsäuren sind als Bleichkomponenten in Wasch- und Reinigungsmitteln bekannt. Problematisch ist jedoch ihre geringe Lagerstabilität, speziell in flüssigen Formulierungen und bei höheren pH-Werten. Zur Lösung dieses Problems sind im Stand der Technik bereits Vorschläge gemacht worden.

[0005] So beschreibt die Europäische Patentanmeldung EP 0 510 761 A1 Partikel aus 6-Phthalimidoperoxihexansäure, die mit einer Schicht aus Wachs umhüllt sind, das einen Schmelzpunkt im Bereich von 40°C bis 50° C aufweist. Aus diesen Partikeln kann das Bleichmittel daher nur bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes freigesetzt werden.

[0006] Die US-amerikanische Patentschrift US 3 770 816 betrifft Mischungen aus Diperisophthalsäure und Magnesiumsulfat, welche Hydratationswassergehalte von 0,25 bis 5 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil an Diperisophthalsäure aufweisen. Polyvinylalkohol kann als Umhüllungsmaterial auf ein Peroxycarbonsäure-enthaltendes Teilchen aufgebracht werden. Aus der US-ame-

rikanischen Patentschrift US 4 225 451 sind percarboxy- und gegebenenfalls zusätzlich carboxy-substituierte Benzole als Bleichwirkstoffe bekannt, die mindestens 2 Percarboxygruppen aufweisen. Diese können im Kontakt mit Desensibilisierungswirkstoffen, wie Kohlenwasserstoffen mit Schmelzpunkten über 30 °C, Fettsäuren, aromatische Säuren, deren Alkylestern, Proteinen, Stärkematerialien, Alkali- und Erdalkalisalzen, vorliegen. Die Europäische Patentanmeldung 0 074 730 A1 betrifft ein Verfahren zum Granulieren von Magnesiumsalzen organischer Persäuren mit Hilfe eines Bindemittels, welches - bezogen auf das fertige Granulat - mindestens 0,1 % hydroxyliertes organisches Polymer enthält.

[0007] Die Europäische Patentanmeldung EP 0 653 485 offenbart Kapselzusammensetzungen, in deren Innerem 6-Phthalimidoperoxihexansäure als Dispersion in Öl vorliegt. Die Herstellung dieser Kapseln erfordert daher einen vorgelagerten Emulgierungsprozess zur Herstellung der Persäuredispersion.

[0008] Der Effekt der im Stand der Technik beschriebenen Maßnahmen zur Bleichmittel-Stabilisierung, insbesondere wenn diese in flüssigen Mitteln vorliegen, ist allerdings nicht immer ausreichend. Bei längeren Lagerzeiten ist trotz des Einsatzes der genannten Stabilisierungsmittel eine Zersetzung der Bleichmittel und demzufolge ein Verlust an Bleichwirkung und damit der Waschkraft zu beobachten,

[0009] Es bestand daher weiterhin ein Bedürfnis, einfach herstellbare Peroxocarbonsäurepartikel zur Verfügung zu stellen, welche lagerstabil sind, das heißt möglichst keinen Aktivitätsverlust erleiden, auch wenn sie über einen längeren Zeitraum, insbesondere als Bestandteile eines Wasch- oder Reinigungsmittels, gelagert werden. Unter Anwendungsbedingungen eines solchen Mittels sollte das Bleichmittel allerdings weiterhin ausreichend schnell freigesetzt werden, um gute Bleicheigenschaften, insbesondere an Textilien, aber auch an harten Oberflächen, zu erzielen.

[0010] Gegenstand der vorliegenden Erfindung, die hier Abhilfe leisten will, ist ein umhülltes Bleichmittelteilchen erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 3, bestehend aus einem bleichmittelwirktstoffhaltigen Kern und einer diesen Kern mindestens anteilsweise umgebenden Beschichtung aus wasserlöslichem Material, wobei das Teilchen dadurch gekennzeichnet ist, daß der Kern Peroxocarbonsäure und das Beschichtungsmaterial Polyvinylalkohol und zusätzlich eine Säure enthält und wobei die Peroxocarbonsäure 4-Phthalimidoperoxobutansäure, 5-Phthalimidoperoxopentansäure, 6-Phthalimidoperoxohexansäure, 7-Phthalimidoperoxohexptansäure oder eine Mischung aus diesen ist.

[0011] Unter dem Begriff "wasserlöslich" soll dabei verstanden werden, dass sich das so bezeichnete Material zu mindestens 3 g/l, insbesondere mindestens 6 g/l in Wasser von pH 7 bei Raumtemperatur rückstandsfrei löst. Vorzugsweise ist ein wasserlösliches Material bei der Konzentration, die sich durch die Einsatzmenge des mit ihm umhüllten Teilchens im fertigen Wasch- oder Rei-

nigungsmittel bei den üblichen Wasch- beziehungsweise Reinigungsbedingungen ergibt, rückstandsfrei löslich.

[0012] Bedingt durch weiter unter beschriebene Herstellungsverfahren für die Teilchen kann das Beschichtungsmaterial Lösungsmittel, insbesondere Wasser, in Mengen von gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt unter 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das umhüllte Teilchen, enthalten. Wenn im folgenden von Beschichtungsmaterialmengen die Rede ist, ist ein eventueller Lösungsmittelgehalt darin nicht berücksichtigt.

[0013] Als erfindungsgemäß im Kern des umhüllten Teilchens vorliegende Peroxocarbonsäuren kommen 4-Phthalimidoperoxobutansäure, 5-Phthalimidoperoxopentansäure, 6-Phthalimidoperoxohexansäure, 7-Phthalimidoperoxoheptansäure und Mischungen aus diesen in Betracht. Falls die Peroxocarbonsäure bei Raumtemperatur nicht in fester Form vorliegt, kann sie vor dem Umhüllen mit dem wasserlöslichen Material gewünschtenfalls in im Prinzip bekannter Weise unter Einsatz inerter Trägermaterialien in Teilchenform konfektioniert worden sein; vorzugsweise wird jedoch eine bei Raumtemperatur feste Peroxocarbonsäure eingesetzt. Zu den bevorzugten Persäuren gehört 6-Phthalimidoperoxohexansäure. Der Gehalt an Peroxocarbonsäure beträgt in den erfindungsgemäßen Teilchen vorzugsweise 20 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere 40 Gew.-% bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 50 % bis 70 Gew.-%.

[0014] Polyvinylalkohol ist wesentlicher Bestandteil des Beschichtungsmaterials. Polyvinylalkohole sind durch direkte Polymerisationsverfahren nicht zugänglich, da das dafür notwendige Basis-Monomere Vinylalkohol nicht existiert. Polyvinylalkohole werden daher über polymeranaloge Reaktionen durch Hydrolyse, technisch insbesondere aber durch alkalisch katalysierte Umesterung von Polyvinylacetaten mit Alkoholen (vorzugsweise Methanol) in Lösung hergestellt. Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 500-2500 (entsprechend Molmassen von ca. 20000-100000 g/mol) angeboten werden, haben unterschiedliche Hydrolysegrade von 98-99 Gew.-% bzw. 87-89 Mol.-%. Sie sind also teilverseifte Polyvinylacetate mit einem Restgehalt an Acetyl-Gruppen von ca. 1-2 Gew.-% bzw. 11-13 Mol.-%. Charakterisiert werden die Polyvinylalkohole von Seiten der Hersteller durch Angabe des Polymerisationsgrades des Ausgangspolymeren, des Hydrolysegrades, der Verseifungszahl bzw. der Lösungs-Viskosität. Umwandlungstemperaturen der Polyvinylalkohole sind abhängig vom Acetylgruppen-Gehalt, der Verteilung der Acetyl-Gruppen entlang der Kette und der Taktizität der Polymeren. Vollverseifte Polyvinylalkohole haben eine Glasübergangstemperatur von 85° und einen Schmelzpunkt von 228°. Die entsprechenden Werte für teilverseifte (87-89%) Produkte liegen mit ca. 58° bzw. 186° deutlich niedriger. Polyvinylalkohole, die normalerweise eine Dichte von etwa 1,2-1,3 g/cm³ aufwei-

sen, sind abhängig vom Hydrolysegrad löslich in Wasser und wenigen stark polaren organischen Lösungsmitteln wie Formamid, Dimethylformamid, und Dimethylsulfoxid, von (chlorierten) Kohlenwasserstoffen, Estern, Fetten und Ölen werden sie nicht angegriffen. Polyvinylalkohole werden als toxikologisch unbedenklich eingestuft und sind zumindest teilweise biologisch abbaubar. Vorzugsweise werden Polyvinylalkohole eingesetzt, welche eine Verseifungszahl im Bereich von 20 bis 350, insbesondere im Bereich von 100 bis 300 und besonders bevorzugt von 150 und 250 aufweisen. Der Polymerisationsgrad liegt vorzugsweise im Bereich von 100 bis 3000, insbesondere von 150 bis 2000 und besonders bevorzugt von 250 bis 500.

[0015] Gegebenenfalls enthaltene zusätzliche Beschichtungsmaterialien für die Peroxocarbonsäuren müssen die genannte Wasserlöslichkeit aufweisen und in der Lage sein, als Schmelze oder als Lösung in Wasser oder in einem anderen verdampfbaren Lösungsmittel, in üblicher Weise für das Umhüllen von Teilchen verwendeten Vorrichtungen, beispielsweise Granulatoren oder Wirbelschichtanlagen, auf die Peroxocarbonsäure aufgebracht werden zu können.

[0016] Als zusätzliche Beschichtungsmaterialien kommen beispielsweise unten genannte nichtionische Tenside, Mineralsäuren, Carbonsäuren und/oder organische Polymere in Betracht. Polymere Polycarboxylate, insbesondere Polymerisationsprodukte von Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure oder Copolymerisate aus mindestens zweien von diesen, kommen in Frage, die auch in vollständig oder zumindest teilweise neutralisierter Form, insbesondere in Form der Alkalisalze, eingesetzt werden können. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5, CP 10 und PA 30 der Firma BASF.

[0017] Alternativ oder zusätzlich zu polymerem Polycarboxylat können auch Phosphonsäuren beziehungsweise gegebenenfalls funktionell modifizierte Phosphonsäuren, beispielsweise Hydroxy- oder Aminoalkanphosphonsäuren, und/oder deren Alkalisalze zum Einsatz kommen. Unter den Phosphonsäuren kommen beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) beziehungsweise das Dialkalisalz oder das Tetraalkalisalz dieser Säure, Ethylendiamin-tetramethylenphosphonsäure (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. In den genannten Alkalisalzen und auch an allen anderen Stellen des vorliegenden Textes ist Natrium das jeweils bevorzugte Alkalimetall.

[0018] Zwingend enthalten sind Säuren, beispielsweise Mineralsäuren wie Phosphorsäure, Schwefelsäure und/oder Salzsäure, und/oder Carbonsäuren wie Adipinsäure, Ascorbinsäure, Zitronensäure und/oder C₁₀- bis C₁₈-Fettsäure, im Beschichtungsmaterial wodurch die Stabilität der Peroxocarbonsäure weiter erhöht wird. Wohingegen die genannten Mineralsäuren im wesentlichen zur Einstellung des pH-Wertes des üblicherweise als wäßrige Zubereitung aufgetragenen Beschichtungsma-

terials dienen und daher nur in geringen Mengen von normalerweise höchstens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 0,1 Gew.-%, in erfindungsgemäß umhüllten Teilchen vorhanden sind, können die Phosphonsäuren in höheren Mengen von beispielsweise bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 5 Gew.-%, und die Carbonsäuren in noch höheren Mengen von beispielsweise bis zu 35 %, vorzugsweise nicht über 25 Gew.-%, in erfindungsgemäß umhüllten Teilchen vorhanden sein.

[0019] Auch mit Hilfe von Etherbindungen anionisch oder nichtionisch modifizierte Cellulosen, insbesondere Alkali-Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose oder Methylhydroxypropyl-Cellulose, allein oder in Gemischen untereinander, oder entsprechende Stärkederivate können als zusätzliche Bestandteile des Beschichtungsmaterials eingesetzt werden.

[0020] Besonders bevorzugt sind Kombinationen von Polyvinylalkohol mit Säuren, in denen das Gewichtsverhältnis von Polyvinylalkohol zu Säure im Bereich von 1000 : 1 bis 1:2, insbesondere 500 : 1 bis 1:1 liegt.

[0021] Das Beschichtungsmaterial wird vorzugsweise in solchen Mengen auf die teilchenförmige Peroxocarbonsäure aufgebracht, dass die umhüllten Peroxocarbonsäureteilchen zu 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% aus dem Beschichtungsmaterial bestehen. Die Durchmesser der umhüllten Peroxocarbonsäureteilchen liegen dabei vorzugsweise im Bereich von 100 µm bis 2000 µm, insbesondere im Bereich von 100 µm bis 800 µm oder im Bereich von 800 µm bis 1600 µm; man geht daher von entsprechend feinteiligerem Peroxocarbonsäurematerial aus und überzieht es mit dem Beschichtungsmaterial. Vorzugsweise geht man dabei so vor, dass man eine Wirbelschicht der zu umhüllenden Peroxocarbonsäureteilchen mit einer lösungsmittelhaltigen Zubereitung, vorzugsweise einer wäßrigen Zubereitung, des Beschichtungsmaterials besprüht, dabei oder anschließend eine Trocknung durchführt, wobei das Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, durch Verdampfen zumindest teilweise entfernt wird, und die umhüllten Peroxocarbonsäureteilchen in im Prinzip üblicher Weise aus der Wirbelschicht austrägt.

[0022] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von umhüllten Bleichmittelteilchen, bestehend aus einem bleichmittelwirkungsfähigen Kern und einer diesen Kern mindestens anteilsweise umgebenden Beschichtung aus wasserlöslichem Material, durch Einbringen einer partikulären Peroxocarbonsäure, die 4-Phthalimidoperoxobutansäure, 5-Phthalimidoperoxopentansäure, 6-Phthalimidoperoxohexansäure, 7-Phthalimidoperoxoheptansäure oder eine Mischung aus diesen ist, in eine Wirbelschicht, Aufsprühen einer wäßrigen Lösung, die Polyvinylalkohol und zusätzlich eine Säure enthält, und Trocknen. Vorzugsweise übersteigt die Temperatur des Bleichmittelteilchens während des Aufsprühens der wäßrigen Lösung und während des Trocknens 50°C, insbesondere 35 °C nicht. Dies kann insbesondere dadurch erreicht werden,

daß man die Temperatur des Wirbelmittels nicht zu hoch, beispielsweise kleiner als 65°C, wählt.

[0023] Alternativ kann man ein erfindungsgemäßes umhülltes Peroxocarbonsäureteilchen auch durch Sprühtrocknen herstellen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von umhüllten Bleichmittelteilchen, bestehend aus einem bleichmittelwirkungsfähigen Kern und einer diesen Kern mindestens anteilsweise umgebenden Beschichtung aus wasserlöslichem Material, durch Sprühtrocknen einer wäßrigen Zubereitung, die Peroxocarbonsäure und Polyvinylalkohol und zusätzlich eine Säure enthält und wobei die Peroxocarbonsäure 4-Phthalimidoperoxobutansäure, 5-Phthalimidoperoxopentansäure, 6-Phthalimidoperoxohexansäure, 7-Phthalimidoperoxoheptansäure oder eine Mischung aus diesen ist.

[0024] Insbesondere bei dieser Vorgehensweise wird deutlich, dass das Beschichtungsmaterial nicht nur als Außenhülle vorliegen muß sondern zusätzlich auch Bestandteil des die Peroxocarbonsäure enthaltenden Kerns sein kann. Eine weitere Ausführungsform der Erfindung betrifft daher ein erfindungsgemäß umhülltes Teilchen, bei dem der Kern zusätzlich zu der Peroxocarbonsäure Trägermaterial enthält, welches mit dem Beschichtungsmaterial identisch ist. Dabei ist bevorzugt, wenn der Anteil der Summe aus Beschichtungsmaterial und Trägermaterial 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% des umhüllten Teilchens ausmacht

[0025] Ein erfindungsgemäßes beziehungsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Mittel wird vorzugsweise zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet. Durch die Beschichtung wird ein direkter Kontakt von in diesen üblicherweise enthaltenen alkalischen Komponenten mit dem sauren Bleichmittel vermieden. Die Beschichtung kann den Wasserzutritt zu der Bleichmittelkomponente steuern. Die Auflösung des Bleichmittelwirkstoffes kann in einfacher Weise durch die Wahl des Beschichtungsmaterials und der Schichtdicke, das heißt der relativen Menge an aufgebrachttem Beschichtungsmaterial, gesteuert werden.

[0026] Neben den umhüllten Peroxocarbonsäureteilchen kann ein solches Wasch- oder Reinigungsmittel alle in solchen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe, wie beispielsweise Tenside, Lösungsmittel, Builder, Enzyme und weitere Hilfstoffe wie soil repellants, Verdickungsmittel, Farb- und Duftstoffe oder ähnliches enthalten. Es kann sowohl in fester Form oder als Flüssigkeit vorliegen, wobei es im letztgenannten Fall vorzugsweise wasserfrei ist. Unter wasserfrei soll dabei ein Mittel verstanden werden, welches nicht mehr als 10 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 5 Gew.-% Wasser enthält.

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält es nichtionische Tenside und/oder organische Lösungsmittel sowie gegebenenfalls anionische Tenside, kationische Tenside und/oder Amphotenside. Weiterhin bevorzugt ist, dass die in der flüssigen Phase des Mittels eingesetzten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische

sche Tenside sind oder zumindest einen Anteil, der insbesondere 10 Gew.-% bis 99 Gew.-% des gesamten Lösungsmittels entspricht, an Tensiden enthalten.

[0028] Als anionische Tenside werden bevorzugt Tenside vom Sulfonattyp, Alk(en)ylsulfate, alkoxylierte Alk(en)ylsulfate, Estersulfonate und/oder Seifen eingesetzt.

[0029] Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. 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 anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht.

[0030] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbeste der C₁₀-C₁₈-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₈-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbeste sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten. Aus waschtechnischem Interesse sind C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate und C₁₄-C₁₆-Alkylsulfate insbesondere bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN[®] erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

[0031] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-methylverzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens üblicherweise nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% eingesetzt.

[0032] Geeignet sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonylierten Methyl-ester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

[0033] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C₁₂-C₂₄-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

[0034] Eine weitere Klasse von Aniontensiden ist die

durch Umsetzung von Fettalkoholethoxylaten mit Natriumchloracetat in Gegenwart basischer Katalysatoren zugängliche Klasse der Ethercarbonsäuren. Sie haben die allgemeine Formel: RO-(CH₂-CH₂-O)_p-CH₂-COOH mit R = C₁-C₁₈ und p = 0,1 bis 20. Ethercarbonsäuren sind wasserhärteunempfindlich und weisen ausgezeichnete Tenseideigenschaften auf. Herstellung und Anwendung sind beispielsweise in Seifen, Öle, Fette, Wachse 101, 37 (1975); 115, 235 (1989) und Tenside Deterg. 25, 308 (1988) beschrieben.

[0035] Kationaktive Tenside enthalten den die Oberflächenaktivität bedingenden hochmolekularen hydrophobe Rest bei Dissoziation in wässriger Lösung im Kation. Wichtigste Vertreter der Kationtenside sind die quartären Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel: (R¹R²R³R⁴N⁺) X⁻. Dabei steht R₁ für C₁-C₈-Alk(en)yl, R² bis R⁴ unabhängig voneinander für C_nH_{2n+1-p-x}-(Y¹(CO)R⁵)_p-(Y²H)_x, wobei n für ganze Zahlen ohne 0 steht und p und x für ganze Zahlen oder 0 stehen. Y¹ und Y² stehen unabhängig voneinander für O, N oder NH. R⁵ bezeichnet eine C₃-C₂₃-Alk(en)ylkette. X ist ein Gegenion, das bevorzugt aus der Gruppe der Halogenide, Alkylsulfate und Alkylcarbonate ausgewählt ist. Besonders bevorzugt sind Kationtenside, bei denen die Stickstoff-Gruppe mit zwei langen Acyl- und zwei kurzen Alk(en)yl-Resten substituiert ist.

[0036] Amphotere oder ampholytische Tenside weisen mehrere funktionelle Gruppen auf, die in wässriger Lösung ionisieren können und dabei - je nach Bedingungen des Mediums - den Verbindungen anionischen oder kationischen Charakter verleihen (vgl. DIN 53900, Juli 1972). In der Nähe des isoelektrischen Punktes (um pH 4) bilden die Amphotenside innere Salze, wodurch sie in Wasser schwer- oder unlöslich werden. Amphotenside werden in Ampholyte und Betaine unterteilt, wobei letztere in Lösung als Zwitterionen vorliegen. Ampholyte sind amphotere Elektrolyte, d. h. Verbindungen, die sowohl saure als auch basische hydrophile Gruppen besitzen und sich also je nach Bedingung sauer oder basisch verhalten. Als Betaine bezeichnet man Verbindungen mit der Atomgruppierung R₃N⁺-CH₂-COO⁻, die typische Eigenschaften von Zwitterionen zeigen.

[0037] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte und/oder propoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) und/oder 1 bis 10 Mol Propylenoxid (PO) pro Mol Alkohol eingesetzt. Besonders bevorzugt sind C₈-C₁₆-Alkoholalkoxylate, vorteilhafterweise ethoxylierte und/oder propoxylierte C₁₀-C₁₅-Alkoholalkoxylate, insbesondere C₁₂-C₁₄-Alkoholalkoxylate, mit einem Ethoxylierungsgrad zwischen 2 und 10, vorzugsweise zwischen 3 und 8, und/oder einem Propoxylierungsgrad zwischen 1 und 6, vorzugsweise zwischen 1,5 und 5. Die angegebenen Ethoxylierungs- und Propoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Be-

vorzugte Alkoholethoxylate und -propoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates/propoxylates, NRE/NRP). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0038] Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglycoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$, z. B. als Compounds, besonders mit anionischen Tensiden, eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glycoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglycosiden und Oligoglycosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1, 1 bis 1,4.

[0039] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglycosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP-A-58/217 598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90113533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Besonders bevorzugt sind C_{12} - C_{18} -Fettsäuremethylester mit durchschnittlich 3 bis 15 EO, insbesondere mit durchschnittlich 5 bis 12 EO.

[0040] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0041] Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen und zwei hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden jedoch unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur dimere, sondern auch

trimere Tenside verstanden.

[0042] Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkoholtris-sulfate und -ethersulfate gemäß der internationalen Patentanmeldung WO-A-96/23768. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 13 391 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen.

[0043] Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in den internationalen Patentanmeldungen WO-A-95/19953, WO-A-95/19954 und WO95-A-/19955 beschrieben werden.

[0044] Die Menge an in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Tensiden beträgt vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 80 Gew.-%, und besonders bevorzugt 20 Gew.-% bis 70 Gew.-%.

[0045] Derartige Tenside können den gesamten Flüssiganteil erfindungsgemäßer Mittel ausmachen, aber auch ganz oder zumindest anteilig durch andere organische Lösungsmittel, die vorzugsweise wassermischbar sind, ersetzt beziehungsweise ergänzt werden. In diesem letzteren Fall können auch bei Raumtemperatur feste Vertreter der genannten Tenside in solchen Mengen verwendet werden, dass noch ein flüssiges Mittel resultiert.

[0046] Als organische Lösungsmittel werden hierbei vorzugsweise Polydiöle, Ether, Alkohole, Ketone, Amide und/oder Ester, in Mengen von 0 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 70 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 60 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt sind niedermolekulare polare Substanzen, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Propylencarbonat, Aceton, Acetonylaceton, Diacetonalkohol, Ethylacetat, 2-Propanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Diethylenglykol, Dipropylenglykolmonomethylether und Dimethylformamid bzw. deren Mischungen.

[0047] Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glycosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen, wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen, und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glycosylhydrolasen können durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche beziehungsweise zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden.

[0048] Besonders gut geeignet sind aus Bakteri-

enstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch protease- und/oder lipasehaltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

[0049] Der Anteil der Enzyme beziehungsweise Enzymmischungen kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 3 Gew.-% betragen.

[0050] Als weitere Waschmittelbestandteile können Builder, Cobuilder, Soil repellents, alkalische Salze sowie Schauminhibitoren, Komplexbildner, Enzymstabilisatoren, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller und UV-Absorber enthalten sein.

[0051] Als Builder kann beispielsweise feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith eingesetzt werden, vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Von besonderem Interesse ist auch ein cokristallisiertes Natrium/Kalium-Aluminiumsilicat aus Zeolith A und Zeolith X, welches als VEGOBOND AX® (Handelsprodukt der Firma Condea) im Handel erhältlich ist. Der Zeolith kann vorzugsweise als sprühgetrocknetes Pulver zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20

bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. Daneben können auch Phosphate als Buildersubstanzen eingesetzt werden.

[0052] Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilicate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilicate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilicat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

[0053] Zu den bevorzugten Buildersubstanzen gehören auch amorphe Natriumsilicate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilicaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Über Trocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silicate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silicate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundierte amorphe Silicate und über trocknete röntgenamorphe Silicate.

[0054] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate. Ihr Gehalt beträgt im allgemeinen nicht mehr als 25 Gew.-%

%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, daß insbesondere Tripolyphosphate schon in geringen Mengen bis maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, in Kombination mit anderen Builder-substanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen. Bevorzugte Mengen an Phosphaten liegen unter 10 Gew.%, besonders bei 0 Gew.-%.

[0055] Als Cobuilder brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA) und deren Abkömmlinge sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0056] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säurekomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildernden pH-Werts von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Glucosäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen. Weitere einsetzbare Säuerungsmittel sind bekannte pH-Regulatoren wie Natriumhydrogencarbonat und Natriumhydrogensulfat.

[0057] Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70 000 g / mol.

[0058] Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmasse sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

[0059] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2 000 bis 20 000 g / mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2 000 bis

10 000 g / mol, und besonders bevorzugt von 3 000 bis 5 000 g / mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0060] Geeignete Polymere können auch Substanzen umfassen, die teilweise oder vollständig aus Einheiten aus Vinylalkohol oder dessen Derivaten bestehen.

[0061] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2 000 bis 70 000 g / mol, vorzugsweise 20 000 bis 50 000 g / mol und insbesondere 30 000 bis 40 000 g / mol. Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als wäßrige Lösung oder vorzugsweise als Pulver eingesetzt werden.

[0062] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise in der EP-B-0 727 448 Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0063] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zuckerderivate enthalten.

[0064] Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-4417 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0065] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 40 086 offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

[0066] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Glucosäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0067] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugs-

weise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500 000 g / mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2 000 bis 30 000 g / mol. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 beschrieben.

[0068] Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 und EP-A-0 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO-A-92/18542, WO-A-93/08251, WO-A-93/16110, WO-A-94/28030, WO-A-95/07303, WO-A-95/12619 und WO-A-95/20608 bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 00 018. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0069] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS), dessen Synthese beispielsweise in US 3,158,615 beschrieben wird, bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften US 4,524,009, US 4,639,325, in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 150 930 und der japanischen Patentanmeldung JP-A-93/339 896 beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

[0070] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 95/20029 beschrieben.

[0071] Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen, sogenannte Soil repellents. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl-

und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxylgruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxylgruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglycolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

[0072] Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silicate oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und amorphes Alkalisilicat, vor allem Natriumsilicat mit einem molaren Verhältnis Na₂O: SiO₂ von 1 : 1 bis 1 : 4,5, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 3,5, eingesetzt.

[0073] Bevorzugte Mittel enthalten alkalische Salze, Builder- und/oder Cobuildersubstanzen, vorzugsweise Natriumcarbonat, Zeolith, kristalline, schichtförmige Natriumsilicate und/oder Trinatriumcitrat, in Mengen von 0,5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-% wasserfreie Substanz.

[0074] 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. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Siliconen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silicon- und/oder paraffinhaltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

[0075] Als Komplexbildner bzw. als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme, die empfindlich gegen Schwermetallionen sind, kommen die Salze von Polyphosphonsäuren in Betracht. Hier werden vorzugsweise die Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Diethylentriaminpentamethylenphosphonat oder Ethylendiamintetramethylenphosphonat in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% verwendet.

[0076] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des

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

[0077] Die Mittel können optische Aufheller wie z. B. Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

[0078] Daneben können auch UV-Absorber eingesetzt werden. Dies sind Verbindungen mit ausgeprägtem Absorptionsvermögen für Ultraviolettstrahlung, die als Lichtschutzmittel (UV-Stabilisatoren) sowohl zur Verbesserung der Lichtbeständigkeit von Farbstoffen und Pigmenten sowie von Textilfasern beitragen und auch die Haut des Trägers von Textilprodukten vor durch das Textil dringender UV-Einstrahlung schützen. Im allgemeinen handelt es sich bei den durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen um Derivate des Benzophenons, dessen Substituenten wie Hydroxy-und/oder Alkoxy-Gruppen sich meist in 2- und/oder 4-Stellung befinden. Des weiteren sind auch substituierte Benzotriazole geeignet, ferner in 3-Stellung phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Nickel-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure. In einer bevorzugten Ausführungsform absorbieren die UV-Absorber UV-A und UV-B-Strahlung sowie gegebenenfalls UV-C-Strahlung und strahlen mit Wellenlängen blauen Lichts zurück, so daß sie zusätzlich die Wirkung eines optischen Aufhellers haben. Bevorzugte UV-Absorber sind auch die in den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 374 751, EP-A-0 659 877, EP-A-0 682 145, EP-A-0 728 749 und

EP-A-0 825 188 offenbarten UV-Absorber wie Triazin-derivate, z. B. Hydroxyaryl-1,3,5-triazin, sulfoniertes 1,3,5-Triazin, o-Hydroxyphenylbenzotriazol und 2-Aryl-2H-benzotriazol sowie Bis(anilino-triazinylamino)stilben-disulfonsäure und deren Derivate. Als UV-Absorber können auch ultraviolette Strahlung absorbierende Pigmente wie Titandioxid eingesetzt werden.

[0079] Die Mittel können weitere gebräuchliche Verdickungsmittel und Anti-Absetzmittel sowie Viskositätsregulatoren wie Polyacrylate, Polycarbonsäuren, Polysaccharide und deren Derivate, Polyurethane, Polyvinylpyrrolidone, Rizinusölderivate, Polyaminderivate wie quaternisierte und/oder ethoxylierte Hexamethylendiamine sowie beliebige Mischungen hiervon, enthalten. Bevorzugte Mittel weisen bei Messungen mit einem Brookfield-Viskosimeter bei einer Temperatur von 20 °C und einer Scherrate von 50 min⁻¹ eine Viskosität unter 10 000 mPa·s auf.

[0080] Die Mittel können weitere typische Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile wie Parfüme und/oder Farbstoffe enthalten, wobei solche Farbstoffe bevorzugt sind, die keine oder vernachlässigbare färbende Wirkung auf die zu waschenden Textilien haben. Bevorzugte Mengenbereiche der Gesamtheit der eingesetzten Farbstoffe liegen unter 1 Gew.-%, vorzugsweise unter 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Mittel. Die Mittel können auch Weißpigmente wie z. B. TiO₂ enthalten.

[0081] Bevorzugte Mittel weisen Dichten von 0,5 bis 2,0 g / cm³, insbesondere 0,7 bis 1,5 g / cm³, auf. Die Dichtedifferenz zwischen den umhüllten Peroxocarbonsäureteilchen und der flüssigen Phase des Mittels beträgt vorzugsweise nicht mehr als 10 % der Dichte einer der beiden und ist insbesondere so gering, daß die umhüllten Peroxocarbonsäureteilchen und vorzugsweise auch gegebenenfalls sonstige in den Mitteln enthaltene Feststoffpartikel in der Flüssigphase schweben, was gegebenenfalls durch den Einsatz eines oben genannten Verdickungsmittels erleichtert werden kann.

Beispiele

Beispiel 1:

[0082] Einwage:

40,0 g ε-Phtalimidoperoxyhexansäure, im folgenden "PAP" (Eureco L, 30%ig in Wasser)

30,0 g Polyvinylalkohol (Mowiol 4-88, 10%ig)

30,0 g demineralisiertes Wasser

0,1 g Salzsäure (10%ig)

30 g einer 10-%igen Mowiol-Lösung (Typ 4-88) wurden mit weiteren 30g demineralisiertem Wasser verdünnt. Unter Rühren wurden 40 g PAP zugegeben und der pH-Wert der erhaltenen homogenen Disper-

sion mit 0,1 g 10-%iger Salzsäure auf einen pH-Wert von 3,5 eingestellt.

[0083] Unter Rühren wurde diese Dispersion in einem Büchi Sprühtrockner (Typ 190) getrocknet. Mit einem Sprühflow von 700 Litern pro Stunde Luft, einer Förderleistung gemäß Stufe 6, einer Aspiratorleistung Stufe 20 und Eingangs- beziehungsweise Ausgangstemperaturen von 101°C beziehungsweise 57°C erhielt man ein feines weißes Pulver. Die Ausbeute betrug 13,2 g und entsprach damit 88% des theoretischen Wertes. Die Partikelgröße des Produktes lag bei 5 bis 30 µm, es zeigte wenige Agglomerate. Die Restfeuchte betrug weniger als 4%.

[0084] Der genaue Aktivgehalt des Pulvers wurde über eine Elementaranalyse (Stickstoffwert) bestimmt und betrug 69%.

[0085] Die Qualität des Produkts wurde über den Aktivsauerstoffgehalt ("AO" über Titrationsbestimmung) nach verschiedenen Zeiten bestimmt. Der Aktivsauerstoffverlust betrug hier nach 2 Tagen 17%.

Beispiel 2

[0086] Einwäge:

33,3 g ε-Phtalimidoperoxyhexansäure, im folgenden "PAP" (Eureco L)

50,0 g Polyvinylalkohol (Mowiol 4-88, 10%ig)

30,0 g demineralisiertes Wasser

0,1 g Salzsäure (10%ig)

50g einer 10-%igen Mowiol-Lösung (Typ 4-88) wurden mit weiteren 30g demineralisiertem Wasser verdünnt. Unter Rühren wurden 33,3g PAP zugegeben und der pH-Wert der erhaltenen homogenen Dispersion mit 0,1 g 10-%iger Salzsäure auf einen pH-Wert von 3,5 eingestellt.

[0087] Unter Rühren wurde diese Dispersion in einem Büchi Sprühtrockner (Typ 190) getrocknet. Mit einem Sprühflow von 700 Litern pro Stunde Luft, einer Förderleistung gemäß Stufe 6, einer Aspiratorleistung Stufe 20 und Eingangs- beziehungsweise Ausgangstemperaturen von 101 °C beziehungsweise 57°C erhielt man ein feines weißes Pulver. Die Ausbeute betrug 12,8 g und entspricht 85% des theoretischen Wertes.

[0088] Der genaue Aktivgehalt des Pulvers wurde über eine Elementaranalyse (Stickstoffwert) bestimmt und betrug hier 55%.

[0089] Die Qualität des Produkts wurde über den Aktivsauerstoffgehalt ("AO" über Titrationsbestimmung) nach verschiedenen Zeiten bestimmt. Der Aktivsauerstoffverlust betrug hier nach 2 Tagen 14%.

Beispiel 3

[0090] Einwäge:

5 40,0 g ε-Phtalimidoperoxyhexansäure, im folgenden "PAP" (Eureco L)

30,0 g Polyvinylalkohol (Mowiol 3-83, 10%ig)

10 30,0 g demineralisiertes Wasser

0,1 g Salzsäure (10%ig)

15 30g einer 10-%igen Mowiol-Lösung (Typ 3-83) wurden mit weiteren 30g demineralisiertem Wasser verdünnt. Unter Rühren wurden 40g PAP zugegeben und der pH-Wert der erhaltenen homogenen Dispersion mit 0,1 g 10-%iger Salzsäure auf einen pH-Wert von 3,5 eingestellt.

[0091] Unter Rühren wurde diese Dispersion in einem Büchi Sprühtrockner (Typ 190) getrocknet. Mit einem Sprühflow von 700 Litern pro Stunde Luft, einer Förderleistung gemäß Stufe 6, einer Aspiratorleistung Stufe 20 und Eingangs- bzw. Ausgangstemperaturen von 107°C beziehungsweise 53°C erhielt man ein feines weißes Pulver. Die Ausbeute betrug 8,3g und entsprach damit 55% des theoretischen Wertes.

[0092] Der genaue Aktivgehalt des Pulvers wurde über eine Elementaranalyse (Stickstoffwert) bestimmt und betrug hier 70%.

[0093] Die Qualität des Produkts wurde über den Aktivsauerstoffgehalt ("AO" über Titrationsbestimmung) nach verschiedenen Zeiten bestimmt. Der Aktivsauerstoffverlust betrug hier nach 2 Tagen 19%.

Beispiel 4:

[0094] Einwäge:

40 33,3 g ε-Phtalimidoperoxyhexansäure, im folgenden "PAP" (Eureco L)

50,0 g Polyvinylalkohol (Mowiol 3-83,10%ig)

30,0 g demineralisiertes Wasser

0,1 g Salzsäure (10%ig)

50 50g einer 10-%igen Mowiol-Lösung (Typ 3-83) wurden mit weiteren 30g demineralisiertem Wasser verdünnt. Unter Rühren wurden 33,3g PAP zugegeben und der pH-Wert der erhaltenen homogenen Dispersion mit 0,1 g 10-%iger Salzsäure auf einen pH-Wert von 3,5 eingestellt.

[0095] Unter Rühren wurde diese Dispersion in einem Büchi Sprühtrockner (Typ 190) getrocknet. Mit einem

Sprühflow von 700 Litern pro Stunde Luft, einer Förderleistung gemäß Stufe 6, einer Aspiratorleistung Stufe 20 und Eingangs- bzw.

[0096] Ausgangstemperaturen von 100°C beziehungsweise 60°C erhielt man ein feines weißes Pulver. Die Ausbeute betrug 4,6g und entsprach damit 31 % des theoretischen Wertes.

[0097] Der genaue Aktivgehalt des Pulvers wurde über eine Elementaranalyse (Stickstoffwert) bestimmt und betrug hier 55%.

[0098] Die Qualität des Produkts wurde über den Aktivsauerstoffgehalt ("AO" über Titrationsbestimmung) nach verschiedenen Zeiten bestimmt. Der Aktivsauerstoffverlust betrug hier nach 2 Tagen 15%.

Beispiel 5

[0099] Einwage:

40,0g ε-Phtalimidoperoxyhexansaure, im folgenden "PAP" (Eureco L, 30%ig)

30,0g Polyvinylalkohol (Mowiol 4-88, 10%ig)

30,0g demineralisiertes Wasser

0,1g Salzsäure (10%ig)

30g einer 10-%igen Mowiol-Lösung (Typ 4-88) wurden mit weiteren 30g demineralisiertem Wasser verdünnt. Unter Rühren wurden 40g PAP zugegeben und der pH-Wert der erhaltenen homogenen Dispersion mit 0,1 g 10-%iger Salzsäure auf einen pH-Wert von 3,5 eingestellt.

[0100] Unter Rühren wurde diese Dispersion in einem Büchi Sprühtrockner (Typ 190) getrocknet. Mit einem Sprühflow von 800 Litern pro Stunde Luft, einer Förderleistung gemäß Stufe 8, einer Aspiratorleistung Stufe 20 und Eingangs- bzw. Ausgangstemperaturen von 86°C beziehungsweise 45°C erhielt man ein feines weißes Pulver. Die Ausbeute betrug 7,0g und entsprach damit 47% des theoretischen Wertes.

[0101] Die Partikelgröße des Produktes lag bei 20-150µm, es zeigte Agglomerate. Die Restfeuchte betrug 1,3%.

[0102] Der genaue Aktivgehalt des Pulvers wurde über eine Elementaranalyse (Stickstoffwert) bestimmt und betrug hier 86%.

[0103] Die Qualität des Produkts wurde über den Aktivsauerstoffgehalt ("AO" über Titrationsbestimmung) nach verschiedenen Zeiten bestimmt. Der Aktivsauerstoffverlust betrug hier nach 2 Tagen 12% und nach 42 Tagen 15%.

Beispiel 6:

[0104] Einwage:

40,0g ε-Phtalimidoperoxyhexanoic acid, im folgenden "PAP" (Eureco L, 30%ig)

30,0g Polyvinylalkohol (Mowiol 4-88, 10%ig)

30,0g demineralisiertes Wasser

0,1 g Salzsäure (10%ig)

30g einer 10-%igen Mowiol-Lösung (Typ 4-88) wurden mit weiteren 30g demineralisiertem Wasser verdünnt. Unter Rühren wurden 40g PAP zugegeben und der pH-Wert der erhaltenen homogenen Dispersion mit 0,1 g 10-%iger Salzsäure auf einen pH-Wert von 3,5 eingestellt.

[0105] Unter Rühren wurde diese Dispersion in einem Büchi Sprühtrockner (Typ 190) getrocknet. Mit einem Sprühflow von 800 Litern pro Stunde Luft, einer Förderleistung gemäß Stufe 8, einer Aspiratorleistung Stufe 20 und Eingangs- beziehungsweise Ausgangstemperaturen von 86°C beziehungsweise 45°C erhielt man ein feines weißes Pulver. Die Ausbeute betrug 4,1 g und entsprach damit 27% des theoretischen Wertes.

[0106] Die Partikelgröße des Produktes lag bei 5-25 µm, es zeigte Agglomerate. Die Restfeuchte betrug 2,5%.

[0107] Der genaue Aktivgehalt des Pulvers wurde über eine Elementaranalyse (Stickstoffwert) bestimmt und betrug hier 86%.

[0108] Die Qualität des Produkts wurde über den Aktivsauerstoffgehalt ("AO" über Titrationsbestimmung) nach verschiedenen Zeiten bestimmt. Der Aktivsauerstoffverlust betrug hier nach 2 Tagen 6% und nach 42 Tagen 17%.

Beispiel 7

[0109] Einwage:

16,0g ε-Phtalimidoperoxyhexansaure, im folgenden "PAP" (Eureco L, 30%ig)

12,0g Polyvinylalkohol (Mowiol 4-88,10%ig)

12,0g demineralisiertes Wasser

12,0g Polyacrylsäure Natriumsalz (Mw 2100, 10%ig, mit 10%iger Salzsäure auf pH 3,5 eingestellt)

12g einer 10-%igen Mowiol-Lösung (Typ 4-88) wurden mit weiteren 12g demineralisiertem Wasser verdünnt. Unter Rühren wurden 12g Polyacrylsäure und 16g PAP zugegeben und der pH-Wert der erhaltenen homogenen Dispersion betrug 3,5.

[0110] Unter Rühren wurde diese Dispersion in einem Büchi Sprühtrockner (Typ 190) getrocknet. Mit einem

Sprühflow von 800 Litern pro Stunde Luft, einer Förderleistung gemäß Stufe 7, einer Aspiratorleistung Stufe 20 und Eingangs- bzw. Ausgangstemperaturen von 91°C beziehungsweise 51°C erhielt man ein feines weißes Pulver.

[0111] Die Ausbeute betrug 2,7g und entsprach damit 38% des theoretischen Wertes.

[0112] Die Partikelgröße des Produktes lag bei 2-25 µm, es zeigte Agglomerate.

[0113] Der genaue Aktivgehalt des Pulvers wurde über eine Elementaranalyse (Stickstoffwert) bestimmt und betrug hier 55%.

[0114] Die Qualität des Produkts wurde über den Aktivsauerstoffgehalt ("AO" über Titrationsbestimmung) nach verschiedenen Zeiten bestimmt. Der Aktivsauerstoffverlust betrug hier nach 2 Tagen 21 % und nach 42 Tagen 60%.

Beispiel 8

[0115] Einwage:

16,0g ε-Phthalimidoperoxyhexansäure, im folgenden "PAP" (Eureco L, 30%ig, nicht stabilisiert)

12,0g Polyvinylalkohol (Mowiol 4-88, 10%ig)

12,0g demineralisiertes Wasser

12,0g Citronensäure (10%ig)

12g einer 10-%igen Mowiol-Lösung (Typ 4-88) wurden mit weiteren 12g demineralisiertem Wasser verdünnt. Unter Rühren wurden 12g einer 10%igen Citronensäure-Lösung und 16g PAP zugegeben und der pH-Wert der erhaltenen homogenen Dispersion betrug 2,0.

[0116] Unter Rühren wurde diese Dispersion in einem Büchi Sprühtrockner (Typ 190) getrocknet. Mit einem Sprühflow von 800 Litern pro Stunde Luft, einer Förderleistung gemäß Stufe 7, einer Aspiratorleistung Stufe 20 und Eingangs- bzw. Ausgangstemperaturen von 89°C beziehungsweise 47°C erhielt man ein feines weißes Pulver.

[0117] Die Ausbeute betrug 2,0g und entsprach damit 28% des theoretischen Wertes.

[0118] Die Partikelgröße des Produktes lag bei 2-30 µm, es zeigte Agglomerate. Die Restfeuchte betrug 2,5%.

[0119] Der genaue Aktivgehalt des Pulvers wurde über eine Elementaranalyse (Stickstoffwert) bestimmt und betrug hier 58%.

[0120] Die Qualität des Produkts wurde über den Aktivsauerstoffgehalt ("AO" über Titrationsbestimmung) nach verschiedenen Zeiten bestimmt. Der Aktivsauerstoffverlust betrug hier nach 2 Tagen 18% und nach 42 Tagen 21%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von umhüllten Bleichmittelteilchen, bestehend aus einem bleichmittelwirkstoffhaltigen Kern und einer diesen Kern mindestens anteilsweise umgebenden Beschichtung aus wasserlöslichem Material, durch Einbringen einer partikulären Peroxocarbonsäure, die 4-Phthalimidoperoxobutansäure, 5-Phthalimidoperoxopentansäure, 6-Phthalimidoperoxohexansäure, 7-Phthalimidoperoxoheptansäure oder eine Mischung aus diesen ist, in eine Wirbelschicht, Aufsprühen einer wässrigen Lösung, die Polyvinylalkohol und zusätzlich eine Säure enthält, und Trocknen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur des Bleichmittelteilchens während des Aufsprühens der wässrigen Lösung und während des Trocknens 50 °C, insbesondere 35 °C nicht übersteigt.
3. Verfahren zur Herstellung von umhüllten Bleichmittelteilchen, bestehend aus einem bleichmittelwirkstoffhaltigen Kern und einer diesen Kern mindestens anteilsweise umgebenden Beschichtung aus wasserlöslichem Material, durch Sprühtrocknen einer wässrigen Zubereitung, die Peroxocarbonsäure, Polyvinylalkohol und zusätzlich eine Säure enthält und wobei die Peroxocarbonsäure 4-Phthalimidoperoxobutansäure, 5-Phthalimidoperoxopentansäure, 6-Phthalimidoperoxohexansäure, 7-Phthalimidoperoxoheptansäure oder eine Mischung aus diesen ist.
4. Umhülltes Bleichmittelteilchen, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 3, bestehend aus einem bleichmittelwirkstoffhaltigen Kern und einer diesen Kern mindestens anteilsweise umgebenden Beschichtung aus wasserlöslichem Material, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kern Peroxocarbonsäure und das Beschichtungsmaterial Polyvinylalkohol und zusätzlich eine Säure enthält und wobei die Peroxocarbonsäure 4-Phthalimidoperoxobutansäure, 5-Phthalimidoperoxopentansäure, 6-Phthalimidoperoxohexansäure, 7-Phthalimidoperoxoheptansäure oder eine Mischung aus diesen ist.
5. Teilchen nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Beschichtungsmaterial das Gewichtsverhältnis von Polyvinylalkohol zu Säure im Bereich von 1000 : 1 bis 1:2 liegt.
6. Teilchen nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Beschichtungsmaterial das Gewichtsverhältnis von Polyvinylalkohol zu Säure im Bereich von 500 : 1 bis 1:1 liegt.
7. Teilchen nach einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kern zusätzlich

zu der Peroxocarbonsäure Trägermaterial enthält, welches mit dem Beschichtungsmaterial identisch ist.

8. Teilchen nach einem der Ansprüche 4 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil des Beschichtungsmaterials oder der Anteil der Summe aus Beschichtungsmaterial und Trägermaterial 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% des umhüllten Teilchens ausmacht. 5
9. Teilchen nach einem der Ansprüche 4 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Peroxocarbonsäure 20 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere 40 Gew.-% bis 80 Gew.-% beträgt. 10
10. Teilchen nach einem der Ansprüche 4 bis 9 oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Peroxocarbonsäure 6-Phthalimidoperoxohexansäure ist. 15
11. Verwendung von Teilchen gemäß einem der Ansprüche 4 bis 10 oder erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 10 zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln. 20

Claims

1. A method for manufacturing encased bleaching-agent particles made of a core containing bleaching active agent and a coating of water-soluble material at least in part surrounding said core, by introducing a particulate peroxocarboxylic acid that is 4-phthalimidoperoxobutanoic acid, 5-phthalimidoperoxopentanoic acid, 6-phthalimidoperoxohexanoic acid, 7-phthalimidoperoxoheptanoic acid or a mixture thereof into a fluidized bed, spraying an aqueous solution that contains polyvinyl alcohol and additionally an acid, and drying. 25
2. The method according to Claim 1, **characterized in that** the temperature of the bleaching-agent particle while the aqueous solution is being sprayed on and during drying does not exceed 50°C, in particular 35°C. 30
3. A method for manufacturing encased bleaching-agent particles made of a core containing bleaching active agent and a coating of water-soluble material at least in part surrounding said core, by spray-drying an aqueous preparation that contains peroxocarboxylic acid, polyvinyl alcohol and additionally an acid, and wherein the peroxocarboxylic acid is 4-phthalimidoperoxobutanoic acid, 5-phthalimidoperoxopentanoic acid, 6-phthalimidoperoxohexanoic acid, 7-phthalimidoperoxoheptanoic acid or a mixture thereof. 35

4. An encased bleaching-agent particle obtainable by the method according to Claim 1 or 3, made of a core containing bleaching active agent and a coating of water-soluble material at least in part surrounding said core, **characterized in that** the core contains peroxocarboxylic acid, and the coating agent contains polyvinyl alcohol and additionally an acid, and wherein the peroxocarboxylic acid is 4-phthalimidoperoxobutanoic acid, 5-phthalimidoperoxopentanoic acid, 6-phthalimidoperoxohexanoic acid, 7-phthalimidoperoxoheptanoic acid or a mixture thereof. 40
5. The particle according to Claim 4, **characterized in that** in the coating material, the weight ratio of polyvinyl alcohol to acid is in the range from 1000:1 to 1:2. 45
6. The particle according to Claim 4 or 5, **characterized in that** in the coating material, the weight ratio of polyvinyl alcohol to acid is in the range from 500:1 to 1:1. 50
7. The particle according to one of Claims 4 to 6, **characterized in that** the core contains, in addition to peroxocarboxylic acid, carrier material that is identical to the coating material. 55
8. The particle according to one of Claims 4 to 7, **characterized in that** the proportion of the coating material or the proportion of the sum of coating material and carrier material accounts for 5 wt% to 50 wt% of the encased particle. 60
9. The particle according to one of Claims 4 to 8, **characterized in that** the peroxocarboxylic acid content is 20 wt% to 90 wt%, in particular 40 wt% to 80 wt%. 65
10. The particle according to one of Claims 4 to 9 or the method according to one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the peroxocarboxylic acid is 6-phthalimidoperoxohexanoic acid. 70
11. Use of particles according to one of Claims 4 to 10, or obtainable by the method according to one of Claims 1 to 3 or 10, for manufacturing washing or cleaning agents. 75

Revendications

1. Procédé pour la préparation de particules d'agent de blanchiment enrobées constituées par une partie centrale contenant une substance active d'agent de blanchiment et par un enrobage entourant au moins en partie cette partie centrale, constitué par une matière soluble dans l'eau, par incorporation d'un acide peroxocarboxylique particulaire qui représente l'acide 4-phthalimidoperoxobutanoïque, l'acide 5-phthali-

- midoperoxopentanoïque, l'acide 6-phthalimidoperoxoheptanoïque, l'acide 7-phthalimidoperoxoheptanoïque ou un de leurs mélanges, dans un lit fluidisé, par aspersion d'une solution aqueuse qui contient de l'alcool polyvinylique et en outre un acide, et par séchage.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la température de la particule d'agent de blanchiment lors de l'aspersion de la solution aqueuse et pendant le séchage ne dépasse pas 50 °C, en particulier 35 °C.
 3. Procédé pour la préparation de particules d'agent de blanchiment enrobées constituées par une partie centrale contenant une substance active d'agent de blanchiment et par un enrobage entourant au moins en partie cette partie centrale, constitué par une matière soluble dans l'eau, via un séchage par pulvérisation d'une préparation aqueuse qui contient un acide peroxocarboxylique, de l'alcool polyvinylique et en outre un acide, et dans lequel l'acide peroxocarboxylique représente l'acide 4-phthalimidoperoxobutanoïque, l'acide 5-phthalimidoperoxopentanoïque, l'acide 6-phthalimidoperoxoheptanoïque, l'acide 7-phthalimidoperoxoheptanoïque ou un de leurs mélanges.
 4. Particule d'agent de blanchiment enrobée, que l'on obtient conformément au procédé selon la revendication 1 ou 3, constituée par une partie centrale contenant une substance active d'agent de blanchiment et par un enrobage constitué par une matière soluble dans l'eau, entourant cette partie centrale au moins en partie, **caractérisée en ce que** la partie centrale contient de l'acide peroxocarboxylique et la matière d'enrobage contient de l'alcool polyvinylique et en outre un acide, et dans lequel l'acide peroxocarboxylique représente l'acide 4-phthalimidoperoxobutanoïque, l'acide 5-phthalimidoperoxopentanoïque, l'acide 6-phthalimidoperoxoheptanoïque, l'acide 7-phthalimidoperoxoheptanoïque ou un de leurs mélanges.
 5. Particule selon la revendication 4, **caractérisée en ce que**, dans la matière d'enrobage, le rapport pondéral de l'alcool polyvinylique à l'acide se situe dans la plage de 1000 : 1 à 1 : 2.
 6. Particule selon la revendication 4 ou 5, **caractérisée en ce que**, dans la matière d'enrobage, le rapport pondéral de l'alcool polyvinylique à l'acide se situe dans la plage de 500 : 1 à 1 : 1.
 7. Particule selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, **caractérisée en ce que** la partie centrale contient, en plus de l'acide peroxocarboxylique, une matière de support qui est identique à la matière d'enrobage.
 8. Particule selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, **caractérisée en ce que** la fraction de la matière d'enrobage ou la fraction de la somme de la matière d'enrobage et de la matière de support représente de 5 % en poids à 50 % en poids de la particule enrobée.
 9. Particule selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, **caractérisée en ce que** la teneur en acide peroxocarboxylique s'élève de 20 % en poids à 90 % en poids, en particulier de 40 % en poids à 80 % en poids.
 10. Particule selon l'une quelconque des revendications 4 à 9 ou procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'acide peroxocarboxylique est l'acide 6-phthalimidoperoxoheptanoïque.
 11. Utilisation de particules selon l'une quelconque des revendications 4 à 10 ou que l'on obtient conformément au procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 ou 10, pour la production d'agents de lavage ou de nettoyage.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0510761 A1 [0005]
- US 3770816 A [0006]
- US 4225451 A [0006]
- EP 0074730 A1 [0006]
- EP 0653485 A [0007]
- US 3234258 A [0030]
- US 5075041 A [0030]
- JP 58217598 A [0039]
- WO 90113533 A [0039]
- DE 4321022 A [0042]
- WO 9623768 A [0042]
- DE 19513391 A [0042]
- WO 9519953 A [0043]
- WO 9519954 A [0043]
- WO 95A19955 A [0043]
- EP 0164514 A [0052]
- WO 9108171 A [0052]
- DE 4400024 A [0053]
- EP 0727448 B [0062]
- DE 4300772 A [0063]
- DE 4221381 C [0063]
- DE 4303320 A [0064]
- DE 4417734 A [0064]
- DE 19540086 A [0065]
- EP 0280223 A [0066]
- WO 9419091 A [0067]
- EP 0232202 A [0068]
- EP 0427349 A [0068]
- EP 0472042 A [0068]
- EP 0542496 A [0068]
- WO 9218542 A [0068]
- WO 9308251 A [0068]
- WO 9316110 A [0068]
- WO 9428030 A [0068]
- WO 9507303 A [0068]
- WO 9512619 A [0068]
- WO 9520608 A [0068]
- DE 19600018 A [0068]
- US 3158615 A [0069]
- US 4524009 A [0069]
- US 4639325 A [0069]
- EP 0150930 A [0069]
- JP 5339896 A [0069]
- WO 9520029 A [0070]
- EP 0374751 A [0078]
- EP 0659877 A [0078]
- EP 0682145 A [0078]
- EP 0728749 A [0078]
- EP 0825188 A [0078]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *Seifen, Öle, Fette, Wachse*, 1975, vol. 101 (37 [0034])
- *SEIFEN, OLEN, FETTE, WACHSE*, 1989, vol. 115, 235 [0034]
- *Tenside Deterg.*, 1988, vol. 25, 308 [0034]
- *DIN 53900*, Juli 1972 [0036]