

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 736 083 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

**04.08.1999 Patentblatt 1999/31**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C11D 3/37**, C11D 3/386

(86) Internationale Anmeldenummer:

**PCT/EP94/04173**

(21) Anmeldenummer: **95905070.9**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(22) Anmeldetag: **15.12.1994**

**WO 95/18208 (06.07.1995 Gazette 1995/29)**

(54) **PULVERFÖRMIGES WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL**

WASHING AND CLEANING POWDER

POUDRE DE LAVAGE ET DE NETTOYAGE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE ES FR IT LI NL**

(30) Priorität: **24.12.1993 DE 4344490**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

**09.10.1996 Patentblatt 1996/41**

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**

**40191 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:

• **SCHAMBIL, Fred**

**D-40789 Monheim (DE)**

• **SMULDERS, Eduard**

**D-40724 Hilden (DE)**

• **UPADEK, Horst**

**D-40883 Ratingen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

**EP-A- 0 365 103**

**US-A- 4 571 303**

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015 no. 202 (C-0834), 23. Mai 1991 & JP, A, 03 056598 (KAO CORP) 12. März 1991,**

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).

**EP 0 736 083 B1**

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmittel, die Tensid, Builder, Cellulase und ein schmutzabweisendes Polymer sowie einen terpolymeren Cobuilder enthalten.

[0002] Eine wichtige Zielsetzung auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel ist, Substanzen und Gemische zu entwickeln, die dazu in der Lage sind, von verschmutzten Oberflächen, zum Beispiel von Geweben, den Schmutz abzulösen. Derartige Wasch- und Reinigungsmittel enthalten in der Regel als Hauptkomponenten Builder und Tenside aus der Gruppe der anionischen und nichtionischen Tenside. Als weitere Bestandteile können in Waschmitteln Co-builder wie Polycarboxylate, Peroxybleichmittel, Bleichaktivatoren, Schauminhibitoren, optische Aufheller und Enzyme beziehungsweise Enzymkombinationen zur Verbesserung der Reinigungswirkung enthalten sein.

[0003] Zu den am häufigsten eingesetzten Enzymen zählen Protease, Amylase, Cellulase und Lipase. Diese Enzyme weisen jeweils untereinander unterschiedliche Eigenschaften auf und können aus verschiedenen Quellen stammen. Die Verwendung von Cellulase wird zum Beispiel in der europäischen Patentanmeldung EP 468464 sowie in den internationalen Patentanmeldungen WO 91/19807, WO 91/19794 oder WO 90/02790 beschrieben.

[0004] Auch wenn die aus dem Stand der Technik bekannten Wasch- und Reinigungsmittel eine gute Reinigungswirkung besitzen, tritt während des Waschvorgangs jedoch der Effekt auf, daß sich die abgelösten Schmutzstoffe, zum Beispiel Pigment oder Fettpartikel, wieder auf den Geweben beziehungsweise den Oberflächen absetzen. Diese Wirkung führt zu einer Vergrauung von weißen Geweben und einer Verminderung der Leuchtkraft der Farbe bei farbigen Geweben. Dieser Effekt wird auch als sogenannter "Grauschleier" bezeichnet. Um zu verhindern, daß sich die abgelösten Schmutzstoffe wieder auf dem Gewebe absetzen und somit zu einer Vergrauung führen, wurden Verbindungen entwickelt, die schmutzabweisende Eigenschaften und somit auch eine vergrauungsinhibierende Wirkung, sogenannte Soil repellent-/Soil release-Eigenschaften, besitzen. Vergrauungsinhibitoren im eigentlichen Sinne haben demgegenüber die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und das Wiederabsetzen des Schmutzes und somit das Vergrauen der Fasern zu verhindern, während die obengenannten Soil repellent-Wirkstoffe vermutlich ihre Funktion im Sinne der schutzabweisenden Faserausrüstung entfalten. Zum Beispiel in der deutschen Patentschrift DE 28 57 292 werden Waschmittel beschrieben, die als schmutzabweisende Verbindung ein Polymer aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxidterephthalat sowie anionische Tenside in Form von Alkoholsulfaten, mit Ethylenoxid kondensierten Alkoholsulfaten und Gemische davon enthalten.

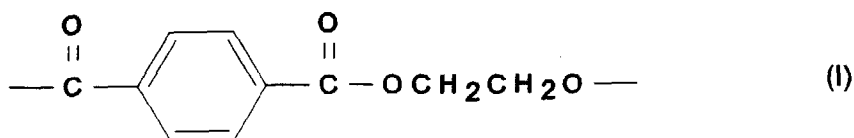
[0005] In der europäischen Patentanmeldung EP 0 365 103 wird eine Tensidzusammensetzung beschrieben, welche 4 bis 30 Gew.-% eines synthetischen nichtionischen Tensids, 25 bis 80 Gew.-% Builder für dieses nichtionische Tensid, 0,1 bis 2 Gew.-% Protease, 0 bis 2 Gew.-% Amylase, 0,2 bis 1 Gew.-% Cellulase, 1 bis 15 Gew.-% Wasser und als weiteren Bestandteil Poly(alkylenglykoltterephthalat) enthält.

[0006] Die aus dem Stand der Technik bekannten Waschmittel weisen nicht immer zufriedenstellende schmutzabweisende Eigenschaften auf, um eine Vergrauung des gewaschenen Gewebes möglichst dauerhaft zu verhindern. Dadurch wird ihre Reinigungswirkung beeinträchtigt.

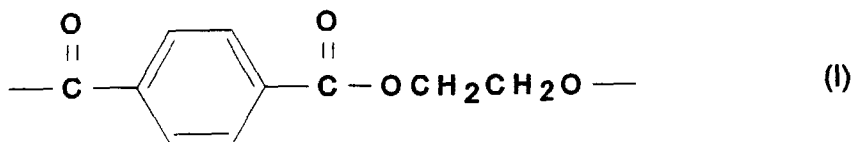
[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Wasch- und Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen, die ausgezeichnete Reinigungswirkung zeigen und gleichzeitig schmutzablösende Eigenschaften aufweisen, um das Vergrauen der Gewebe zu verhindern.

[0008] Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Reinigungsleistung und die vergrauungsinhibierende Wirkung von pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln weiter erhöht werden kann, indem man das Tensid- und Buildersystem solcher Mittel durch speziellen Kombinationen aus schmutzablösendem Polymer, Cobuilder und Enzym optimiert.

[0009] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein pulverförmiges tensid-, cellulase- und builder haltiges Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend a) 0,15 bis 10 Gew.-% eines schmutzabweisenden Polymers, welches Ethylenterephthalatgruppen der Formel



und Polyethylenoxidterephthalatgruppen der Formel



worin n eine ganze Zahl von 17 bis 110 bedeutet, enthält, wobei das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat im Polymeren von 50:50 bis 90:10 beträgt, b) Cellulase in einer Aktivität von 0,05 IU/g bis 1,5 IU/g, sowie c) 1 Gew.-% bis 40 Gew.-% Terpolymere aus den Monomereinheiten von zwei ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und/oder deren Salzen sowie als dritte Monomereinheit Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat.

**[0010]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein ansonsten gleich zusammengesetztes Mittel, dessen Komponente c) ein Terpolymer aus den Monomereinheiten einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>3-8</sub>-Carbonsäure, einer 2-Alkyl-allylsulfonsäure oder einer 2-Aryl-allylsulfonsäure und einem Kohlenhydrat und/oder den Salzen einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>3-8</sub>-Carbonsäure, einer 2-Alkyl-allylsulfonsäure oder einer 2-Aryl-allylsulfonsäure sowie einem Kohlenhydrat ist.

**[0011]** Die erfindungsgemäß enthaltenen schmutzabweisenden Polymere, die Gruppen mit den obigen Formeln I und II enthalten, sind in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln in einer Menge von 0,15 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 Gew.-% bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 Gew.-% bis 3 Gew.-% enthalten. In diesen Verbindungen liegt das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenoxideinheiten bevorzugt in dem Bereich von 750 bis 5000. Die Polymere können ein durchschnittliches Molekulargewicht von 5000 bis 200000 besitzen. Im Polymer können Ethylenterephthalat und Polyethylenoxidterephthalat willkürlich verteilt vorliegen.

**[0012]** Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/Polyethylenoxidterephthalat von 65:35 bis 90:10, vorzugsweise von 65:35 bis 80:20, wobei die verknüpfenden Polyethylenoxideinheiten ein Molekulargewicht von 750 - 5000, bevorzugt 1000 bis 3000 und das Polymere ein Molekulargewicht von 10000 bis 50000 aufweist. Beispiele für handelsübliche Polymere dieser Art sind z. B. "Mileas®-T" von ICI United States, Inc., Repel-O-Tex® SRP 3 von Rhöne-Poulenc und Zelcon® 8037 von DuPont.

**[0013]** Die in erfindungsgemäßen Mitteln verwendeten schmutzabweisenden Polymere können durch bekannte Polymerisationsverfahren hergestellt werden, wobei die Ausgangsmaterialien in solchen Mengen eingesetzt werden, um die oben genannten Verhältnisse von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat zu erhalten. Beispielsweise können die in der US-PS 3479212 beschriebenen Verfahren zur Herstellung geeigneter Polymere verwendet werden.

**[0014]** Als Hauptbuilderkomponente enthalten die Wasch- und Reinigungsmittel der Erfindung in der Regel feinkristallinen, synthetischen und gebundenes Wasser enthaltenden Zeolith und/oder Alkalisilikate, obwohl erfindungsgemäß Mittel nicht auf diese Buildersubstanzen beschränkt sind. Der eingesetzte Zeolith ist vorzugsweise Zeolith vom A- und/oder P-Typ in Waschmittelqualität. Geeignet sind auch deren Gemische mit Zeolith NaX, wobei der Anteil des Zeoliths NaX in derartigen Gemischen zweckmäßigerweise unter 30 % liegt. Sie weisen praktisch keine Teilchen größer als 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe kleiner als 10 µm. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Meßmethode: Fraunhofer-Beugung; Mittelwert der Volumenverteilung), bevorzugt zwischen 1,5 und 4,5 µm, insbesondere zwischen 2,0 und 4,0 µm auf. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g. Der Gehalt der Mittel an feinteiligem, insbesondere kristallinem, hydratisiertem Zeolith beträgt vorzugsweise 30 bis 65 Gew.-% und insbesondere 32 bis 45 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Der Zeolith weist im allgemeinen einen Wassergehalt von 17 bis 25 Gew.-% auf, vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-%.

**[0015]** Die fakultativ enthaltenen Alkalisilikate werden als Feststoff und nicht in Form einer Lösung zugegeben. Sie können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> von 1:2 bis 1:2,8. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portil® im Handel erhältlich. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der Formel (I) NaMSi<sub>x</sub>O<sub>2x+1</sub> · yH<sub>2</sub>O eingesetzt, in denen M für Natrium steht, 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 Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der Formel (I) sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · yH<sub>2</sub>O beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO91/08171 beschrieben ist. Der Gehalt der Mittel an Alkalisilikaten beträgt vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Das Gewichtsverhältnis Zeolith:amorphes Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, beträgt vorzugsweise 4:1 bis 10:1. Die kristallinen Schichtsilikate werden in zeoliththal-

tigen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 7 Gew.-% eingesetzt, wobei das Gewichtsverhältnis Zeolith zu kristallinem Schichtsilikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, mindestens 5:1 beträgt. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis amorphes Alkalisilikat:kristallines Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

**[0016]** Erfindungsgemäß enthalten die Wasch- und Reinigungsmittel als Cobuilder Terpolymere in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%. Diese Terpolymere enthalten als Monomereinheiten zwei Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie als dritte Monomereinheit Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat. Die erste saure Monomereinheit bzw. deren Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Monocarbonsäure, insbesondere von der (Meth)acrylsäure ab. Die zweite saure Monomereinheit bzw. deren Salz kann ein Derivat einer C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure; vorzugsweise einer C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure insbesondere bevorzugt ist. Die dritte Monomereinheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat zu Maleinsäure bzw. Maleat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen.

**[0017]** Die zweite saure Monomereinheit bzw. deren Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als dritte Monomereinheit 15 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz der dritten Monomereinheit werden Sollbruchstellen in dem Polymer eingebaut, die für die Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Die eingesetzten Terpolymere lassen sich nach jedem der bekannten und üblichen Verfahren herstellen.

**[0018]** Bevorzugt werden auch solche Terpolymere eingesetzt, die entweder vollständig oder zumindest partiell, insbesondere zu mehr als 50 %, bezogen auf die vorhandenen Carboxylgruppen, neutralisiert sind. Besonders bevorzugt ist dabei ein vollständig neutralisiertes Terpolymer, das also aus den Salzen der monomeren Säuren, insbesondere den Natrium- oder Kaliumsalzen der monomeren Säuren, und Vinylalkohol oder einem Kohlenhydrat besteht. Die Terpolymere weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200000, vorzugsweise zwischen 200 und 50000 und insbesondere zwischen 3000 und 10000 auf. Sie werden zumeist in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30 bis 50 gew.-%iger wäßriger Lösungen eingesetzt. Insbesondere bevorzugte Terpolymere werden nach Verfahren hergestellt, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der internationalen Patentanmeldung WO 94/15978 beschrieben sind.

**[0019]** Als weitere Gerüststoffe können zusätzlich auch übliche polymere Carboxylate bzw. polymere Carbonsäuren, die aus einer oder zwei Monomereinheiten zusammengesetzt sind, enthalten sein. Diese polymeren Carboxylate bzw. Carbonsäuren können in erfindungsgemäßen Mitteln gegebenenfalls in einer Menge bis zu 15 Gew.-% vorliegen, fehlen jedoch vorzugsweise ganz. Es kommen polymere Carboxylate bzw. polymere Carbonsäuren mit einer relativen Molekülmasse von mindestens 350 in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere in Form der Natrium- und/oder Kaliumsalze, in Betracht, wie Polyacrylate, Polyhydroxyacrylate, Polymethacrylate, Polymaleate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid, vorzugsweise solche aus 50 bis 70 % Acrylsäure und 50 bis 10 % Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, bezogen auf freie Säure. Ein üblicherweise besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 bis 100000 auf.

**[0020]** Ein erfindungsgemäßes Wasch- und Reinigungsmittel enthält ein Enzym aus der Klasse der Cellulasen. Die erfindungsgemäß verwendete Cellulase gehört zu den aus Mikroorganismen, insbesondere Bakterien oder Pilzen gewinnbaren Enzymen, welche ein pH-Optimum vorzugsweise im fast neutralen bis schwach alkalischen pH-Bereich von 6 bis 9,5 aufweisen. Derartige Cellulasen sind beispielsweise aus den deutschen Offenlegungsschriften DT 22 47 832, DE 31 17 250, DE 32 07 825, DE 32 07 847 sowie DE 33 22 950, der britischen Patentanmeldung GB 2 232 983, den europäischen Patentanmeldungen EP 0 265 832, EP 0 269 077, EP 0 270 974, EP 0 271 004, EP 0 339 550, EP 0 458 162 sowie EP 0 468 464 oder den internationalen Patentanmeldungen WO 89/09259, WO 91/10732, WO 91/17243, WO 92/06209, WO 93/11249, WO 93/12224, WO 93/17101, WO 93/20193, WO 94/07998 sowie WO

94/14953 bekannt. Sie werden im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß das fertige Mittel eine cellulolytische Aktivität von 0,05 IU/g bis 1,5 IU/g ("International Units" pro Gramm, basierend auf der enzymatischen Hydrolyse von Na-Carboxymethylcellulose bei pH 9,0 und 40 °C, wie in Agric. Biol. Chem. 53, 1275 (1989) von S. Ito et al. beschrieben), insbesondere 0,07 IU/g bis 1,4 IU/g und besonders bevorzugt 0,1 IU/g bis 1,3 IU/g aufweist. Geeignete Handelsprodukte sind beispielsweise Celluzyme<sup>(R)</sup> der Novo Nordisk oder KAC<sup>(R)</sup> von Kao.

**[0021]** Die erfindungsgemäßen Waschmittel können wasserlösliche Komplexbildner aus der Gruppe der Phosphonate enthalten. Es werden Salze von Polyphosphonsäuren wie neutral reagierende Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat und Diethylentriaminpentamethylenphosphonat verwendet. Die Phosphonate können in Mengen bis zu 1,5 Gew.-% eingesetzt werden.

**[0022]** Als weitere übliche Bestandteile enthalten die Wasch- und Reinigungsmittel normalerweise tensidische Verbindungen aus der Gruppe der nichtionischen Tenside, ferner können anionische und/oder zwitterionische Tenside enthalten sein. Die Tenside liegen im allgemeinen in den erfindungsgemäßen Waschmitteln mit einem Gesamtgehalt von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 8 bis 25 Gew.-% vor.

**[0023]** Als nichtionische Tenside enthält das erfindungsgemäße Waschmittel insbesondere niedrigethoxylierte und höherethoxylierte nichtionische Tenside. Die nichtionischen Tenside können in einer Menge von bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-%, vorliegen. Die als nichtionische Tenside vorzugsweise eingesetzten ethoxylierten Alkohole leiten sich von primären Alkoholen mit vorzugsweise 9 bis 18 Kohlenstoffatomen ab. Die niedrigethoxylierten Fettalkohole weisen durchschnittlich 1 bis 6 Mol und die höherethoxylierten Alkohole durchschnittlich 7 bis 20 Mol Ethylenoxid auf. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Der Alkoholrest kann linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein, bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bevorzugt, z. B. aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol. Zu den bevorzugten niedrigethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen mit durchschnittlich 3 bis 6 EO-Einheiten. Zu den bevorzugten höherethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise Fettalkohole mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen mit durchschnittlich 12 bis 16 EO-Einheiten, z.B. ethoxylierter Palmalkohol. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten vorzugsweise 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% niedrigethoxylierte nichtionische Tenside und 1-Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% höherethoxylierte nichtionische Tenside. Die niedrigethoxylierten Alkohole und die höherethoxylierten Alkohole liegen vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:10, bevorzugt 5:1 bis 1:5, insbesondere 2:1 bis 1:1 vor.

**[0024]** Weitere Klassen nichtionischer Tenside, die allein oder in Kombination mit den oben genannten nichtionischen Tensiden eingesetzt werden können, sind alkoxylierte Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden, und Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO (G)<sub>x</sub>, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glukose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Alkylglykoside können bevorzugt in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Waschmitteln enthalten sein.

**[0025]** Als in den erfindungsgemäßen Mitteln brauchbare Aniontenside kommen Sulfate und gegebenenfalls Sulfonate sowie Seifen aus vorzugsweise natürlichen Fettsäuren bzw. Fettsäuregemischen in Betracht. Insgesamt können die Aniontenside in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Menge bis zu 15 Gew.-% vorliegen. Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs. Als Alk(en)ylsulfate werden die Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder den C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundären Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen, wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Alk(en)ylsulfat in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren Kraftpunkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschttemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40°C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen auf kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkylsulfaten oder C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Fettalkylsulfaten mit C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate

mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub> eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C<sub>16</sub> bestehenden sulfatierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C<sub>18</sub> bestehenden sulfatierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-OcenoI<sup>(R)</sup> (Handelsprodukt des Anmelders) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10:1 bis 1:2 und insbesondere von etwa 5:1 bis 1:1 bevorzugt. Die erfindungsgemäßen Mittel können bis zu 12 Gew.-% Alk(en)ylsulfate enthalten, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 8 Gew.-%. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole mit 2 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln für den maschinellen Einsatz aufgrund ihres hohen Schaumvermögens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Werden Tenside vom Sulfonat-Typ verwendet, kommen vorzugsweise C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender alkalischer oder saurer Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Diese Tenside können mit einem Gehalt bis zu 10 Gew.-% im Mittel vorliegen, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%. Es kann aber auch auf Tenside vom Sulfonat-Typ ohne wesentliche Beeinträchtigung der Waschwirkung verzichtet werden.

**[0026]** Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern-, oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische geeignet sind. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittel Seife in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%

**[0027]** Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten vorzugsweise Peroxybleichmittel, insbesondere in Kombination mit Bleichaktivatoren. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie sonstige persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperoxyazelaensäure oder Diperoxydodecandisäure. Die Waschmittel enthalten vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% Bleichmittel, wobei bevorzugt Natriumperboratmonohydrat, -tetrahydrat oder Natriumpercarbonat eingesetzt wird. Um insbesondere beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden, die mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> organische Persäuren bilden. Beispiele hierfür sind N- oder O-Acyl-Verbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Triazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natriumisononanoyloxybenzolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose. Der Bleichaktivator kann in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen oder, gegebenenfalls unter Einsatz von Hilfsmitteln, granuliert oder extrudiert/pelletisiert worden sein und gewünschtenfalls weitere Zusatzstoffe, beispielsweise Farbstoff, enthalten. Vorzugsweise enthält ein derartiges Granulat über 70 Gew.-%, insbesondere von 90 Gew.-% bis 99 Gew.-%, Bleichaktivator. Vorzugsweise wird ein Bleichaktivator eingesetzt, der unter den Waschbedingungen Peressigsäure bildet. Unter diesen ist mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylenylendiamin (TAED) mit mittleren Korngrößen von 0,01 bis 0,8 mm, wie es nach dem in der europäischen Patentschrift EP 037 026 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, und/oder granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), wie es nach dem in der deutschen Patentschrift DD 255 884 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, besonders bevorzugt. Es kann auch extrudiertes TAED eingesetzt werden, welches ≥ 70 Gew.-% TAED, 15 bis 25 Gew.-% C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholsulfat und 2 bis 6 Gew.-% Soda enthält. Der Gehalt an Bleichaktivatoren in den bleichmittelhaltigen Waschmitteln liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%.

**[0028]** Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen, deren Anteil je nach Zusammensetzung der Waschmittel 0,1 bis 5 Gew.-% beträgt, zählen Schauminhibitoren, optische Aufheller, textilweichmachende Stoffe sowie Farb- und Duftstoffe. Es können auch Neutralsalze in einer Menge bis zu 20 Gew.-% enthalten sein, ihr Anteil liegt bevorzugt unter 10 Gew.-%.

**[0029]** Ferner kann das erfindungsgemäße Mittel zusätzliche Vergrauungsinhibitoren in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, enthalten. Als zusätzliche Vergrauungsinhibitoren sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise lösliche Stärkepräparate und zum Beispiel abgebaute Stärke, Aldehydstärken und so weiter. Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon werden bevorzugt eingesetzt.

**[0030]** Neben der erfindungsgemäß eingesetzten Cellulase können die Wasch- und Reinigungsmittel weitere Enzyme wie Protease, Amylase und Lipase enthalten.

**[0031]** Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln einsetzbaren Proteasen gehören die aus Mikroorganismen, insbesondere Bakterien oder Pilzen, gewinnbaren Enzyme mit einem pH-Optimum im alkalischen Bereich, beispielsweise die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 92/07067, WO 91/02792, WO 88/03947 oder WO 88/03946 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 471 265, EP 416 967 oder EP 394 352 bekannten Proteasen. Protease wird im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß das fertige Mittel 100 PE/g bis 15000 PE/g (Protease-Einheiten pro Gramm, bestimmt nach der in Tenside 7, 125 (1970) beschriebenen Methode), insbesondere 125 PE/g bis 7500 PE/g und besonders bevorzugt 150 PE/g bis 4500 PE/g aufweist. Geeignete Proteasen sind im Handel erhältlich, beispielsweise unter den Namen BLAP<sup>(R)</sup>, Savinase<sup>(R)</sup>, Durazym<sup>(R)</sup>, Esperase<sup>(R)</sup>, Naxatase<sup>(R)</sup>, Maxapem<sup>(R)</sup>, Optimase<sup>(R)</sup>, Opticlean<sup>(R)</sup> oder Alcalase<sup>(R)</sup>.

**[0032]** Zu den in erfindungsgemäßen Mitteln einsetzbaren Amylasen gehören die aus Bakterien oder Pilzen gewinnbaren Enzyme, welche ein pH-Optimum vorzugsweise im alkalischen Bereich bis etwa pH 10 aufweisen. Brauchbare Handelsprodukte sind beispielsweise Termamyl<sup>(R)</sup> und Maxamyl<sup>(R)</sup>. Amylase wird im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß das fertige Mittel 0,01 KNU/g bis 3 KNU/g ("Kilo-Novo-Units" pro Gramm gemäß der Standard-Methode der Firma Novo, wobei 1 KNU die Enzymmenge ist, die 5,26 g Stärke bei pH 5,6 und 37°C abbaut, basierend auf der von P. Bernfeld in S.P. Colowick und N.D. Kaplan, Methods in Enzymology, Band 1, 1955, Seite 149 beschriebenen Methode), insbesondere 0,010 KNU/g bis 1,8 KNU/g und besonders bevorzugt 0,01 KNU/g bis 1,6 KNU/g aufweist.

**[0033]** Bei der Lipase handelt es sich um ein aus Mikroorganismen, insbesondere Bakterien oder Pilzen, gewinnbares Enzym. Ein solches ist beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 204 208, EP 214 761, EP 258 068, EP 407 225 oder der internationalen Patentanmeldung WO 87/859 bekannt. Brauchbare im Handel erhältliche Lipasen sind beispielsweise Lipolase<sup>(R)</sup> und Lipozym<sup>(R)</sup>. Lipase wird im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß das fertige Mittel 10 LU/g bis 10 000 LU/g ("Lipase-activity Units" pro Gramm, bestimmt über die enzymatische Hydrolyse von Tributyrin bei 30°C und pH 7 nach der in EP 258 068 genannten Methode), insbesondere 80 LU/g bis 5 000 LU/g und besonders bevorzugt 100 LU/g bis 1000 LU/g aufweist.

**[0034]** Die Enzyme können in an sich bekannter Weise an Trägerstoffen adsorbiert, in Hüllsubstanzen eingebettet und/oder mit Hilfe von Trägersubstanzen granuliert worden sein, um sie leichter handhabbar zu machen und gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen, wenn sie in Wasch- oder Reinigungsmittel eingearbeitet werden sollen.

**[0035]** 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 C<sub>18</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Vorteilhafterweise werden auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonem und Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere silikon- oder paraffinhaltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearoylethylendiamiden bevorzugt.

**[0036]** In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel 30 Gew.-% bis 55 Gew.-% wasserunlöslichen anorganischen Builder, 2,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% nichtionische Tensidkomponente, bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% Bleichmittel, bis zu 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-% Bleichaktivator und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonat, -sulfat und/oder -chlorid, sowie bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 1,2 Gew.-% teilchenförmig konfektioniertes weiteres Enzym, insbesondere Protease, Amylase und/oder Lipase.

**[0037]** Die erfindungsgemäßen Mittel können in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Extrudieren und/oder durch Sprühtrocknung hergestellt werden. Vorzugsweise bestehen die schüttfähigen pulverförmigen, extrudierten oder granularen Präparate aus einem trockenen homogenen Gemisch von mindestens zwei Pulverkomponenten, wovon die erste als sprühgetrocknetes Pulver vorliegt. Dieses ist durch eine in konventioneller Weise durchgeführte Sprühtrocknung eines Slurries erhältlich, der zumindest die anionischen Tenside und den Zeolith in einer wäßrigen Suspension sowie gegebenenfalls nichtionische Tenside enthält. Bleichmittel wie Perborat werden wie üblich wegen ihrer thermischen Empfindlichkeit nicht zusammen mit den Bestandteilen der ersten Pulverkomponente sprühgetrocknet, sondern erst nachträglich dem Sprühprodukt zugemischt. Beim Extrudieren wird Perborat in der Regel gemeinsam mit den meisten anderen Bestandteilen coextrudiert. Es kann dort von einem vorgefertigten Turmpulver als einer der Extrusionskomponenten sowie von einem Non-tower-Extrudat oder der Mehr-Extrudatechnologie ausgegangen werden. Alkalisilikate werden wegen der bekannten Zeolith/Alkalisilikat-Unverträglichkeit unter Sprühtrocknungsbedingungen nicht mit dem zeolithhaltigen Slurry sprühgetrocknet. Ebenso werden die gegebenenfalls vorhandenen Schichtsilikate vorzugsweise nicht sprühgetrocknet, sondern in granularer Form oder adsorbiert an einen Träger, der beispielsweise aus Sulfat und/oder Carbonat besteht, zugemischt. Die Schichtsilikate können aber auch im Extrusionsprozeß coextrudiert werden.

**[0038]** Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel kann in einfachster Weise durch Zumischen der Enzympartikel in einem üblichen Mischer, insbesondere einem Trommel-, Rollen-, Band- oder Freifallmischer erfolgen, wobei fakultative sonstige pulverförmige Bestandteile, insbesondere Bleichmittel, und gewünschtenfalls auch flüssige beziehungsweise verflüssigte Bestandteile, zu denen insbesondere nichtionische Tenside aber auch Farb- und Duftstoffe gehören, durch Aufsprühen zugemischt werden können. Auch die Einarbeitung der sonstigen Bestandteile durch Zumischen eines diese enthaltenden Granulats beziehungsweise Extrudats zu den weiteren Bestandteilen ist möglich und insbesondere zur Herstellung von Waschmitteln mit relativ hohem Schüttgewicht von vorzugsweise 650 g/l bis 900 g/l bevorzugt.

## Beispiele

**[0039]** Es wurde ein granulares Basiswaschmittel (**BW**) der Zusammensetzung 12 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 2 Gew.-% Seife, 9 Gew.-% Niotensid, 35 Gew.-% Zeolith Na-A, 11 Gew.-% Na-Citrat, 10 Gew.-% Na-Carbonat, 2 Gew.-% Na-Silikat, 8 Gew.-% Na-Sulfat, Rest auf 100 Gew.-% Wasser, hergestellt, mit den in Tabelle 1 angegebenen Mengen der dort aufgeführten Zusätze vermischt und das erfindungsgemäße Mittel **M1** mit **BW** und den Vergleichsmitteln **V1** bis **V4** unter praxisnahen Bedingungen getestet. Dazu wurden in einem Launderometer, Typ Atlas Standard (Flottenverhältnis 1:12, Wasserhärte 16 °dH, 8,4 Gramm Waschmittel pro Liter Waschlösung) jeweils 2,1 g der mit den in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Testanschmutzungen verunreinigten Gewebe mit jeweils 6,3 g sauberem Füllgewebe aus weißer Baumwolle bei 40 °C jeweils 30 Minuten (einschließlich Aufheizzeit (3°C/Minute)) gewaschen und anschließend 3 Mal je 30 Sekunden gespült. Nach dem Trocknen wurde die in Tabelle 2 angegebene Remission der Testgewebe photometrisch bestimmt (Meßwellenlänge 460 nm, Vierfachbestimmung).

Tabelle 1:

Waschmittelzusammensetzung [Gew.-%]					
Mittel	BW	Cellulase <sup>a)</sup>	Cobuilder <sup>b)</sup>	Cobuilder <sup>c)</sup>	Polymer <sup>d)</sup>
<b>M1</b>	91	2	5	-	2
<b>V1</b>	96	2	-	-	2
<b>V2</b>	93	-	5	-	2
<b>V3</b>	93	2	5	-	-
<b>V4</b>	91	2	-	5	2

a) Celluzyme<sup>(R)</sup> 0,7 T (Hersteller Novo Nordisk)

b) Terpolymer, hergestellt nach Beispiel 1 der WO 94/15978

c) Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer (Sokalan<sup>(R)</sup> CP 5, Hersteller BASF)

d) Polymer aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxidterephthalat (Repel-O-Tex<sup>(R)</sup> SRP 3, Hersteller Rhône-Poulenc)

Tabelle 2 :

Remissionswerte [%]						
Mittel	Remission bei Anschmutzung					
	A	B	C	D	E	F
<b>BW</b>	49,1	57,0	60,8	65,5	64,7	61,3
<b>V1</b>	nb	58,6	nb	nb	nb	nb
<b>V2</b>	48,6	58,7	59,7	64,7	68,1	nb
<b>V3</b>	46,0	58,2	nb	66,6	66,9	63,7
<b>V4</b>	48,8	60,7	64,8	67,8	nb	nb
nb: nicht bestimmt						
Anschmutzungen :						
A : Lippenstift auf Mischgewebe Polyester/Baumwolle veredelt						
B : Makeup auf Mischgewebe Polyester/Baumwolle veredelt						



Tabelle 2 : (fortgesetzt)

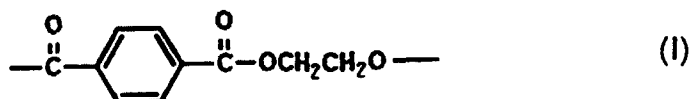
Remissionswerte [%]						
Mittel	Remission bei Anschmutzung					
<b>M1</b>	50,0	62,1	66,4	68,7	68,6	74,4
C : Staub auf Baumwolle D : Staub/Hautfett auf Baumwolle veredelt E : Staub/Hautfett auf Mischgewebe Polyester/Baumwolle veredelt F : Staub/Hautfett auf Polyester						

**[0040]** Man erkennt, daß das erfindungsgemäße Mittel **M1** eine signifikant höhere Waschkraft besitzt als Mittel, denen eine Komponente der erfindungsgemäß eingesetzten Wirkstoffkombination fehlt (**V1**, **V2** und **V3**) oder bei dem statt des Terpolymers ein konventioneller Cobuilder enthalten ist.

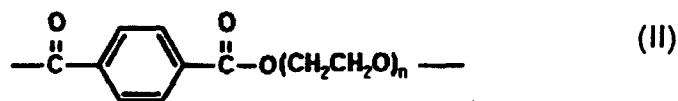
### Patentansprüche

1. Pulverförmiges tensid-, cellulase- und builderhaltiges Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend

a) 0,15 bis 10 Gew.-% eines schmutzablösenden Polymers, welches Ethylenterephthalatgruppen der Formel



und Polyethylenoxidterephthalatgruppen der Formel



worin n eine ganze Zahl von 17 bis 110 bedeutet, enthält, wobei das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat im Polymeren von 50:50 bis 90:10 beträgt,

b) Cellulase in einer Aktivität von 0,05 IU/g bis 1,5 IU/g, sowie

c) 1 Gew.-% bis 40 Gew.-% Terpolymere aus den Monomereinheiten von zwei ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und/oder deren Salzen sowie als dritte Monomereinheit Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat.

2. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das schmutzablösende Polymer ein Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat von 65:35 bis 80:20 aufweist, das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenoxid-Bindeglieder 1000 bis 3000 ist, und das Molekulargewicht des schmutzablösenden Polymers im Bereich von 10 000 bis 50 000 liegt.

3. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Terpolymer aus den Monomereinheiten einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäure, einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure und Vinylalkohol und/oder einem Vinylalkohol-Derivat und/oder den Salzen einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäure und einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure sowie Vinylalkohol und/oder einem Vinylalkohol-Derivat besteht.

4. Pulverförmiges tensid-, cellulase- und builderhaltiges Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend

a) 0,15 bis 10 Gew.-% eines schmutzablösenden Polymers, welches Ethylenterephthalatgruppen der Formel I und Polyethylenoxidterephthalatgruppen der Formel II, in der n eine ganze Zahl von 17 bis 110 bedeutet, enthält, wobei das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat im Polymeren von

50:50 bis 90:10 beträgt,

b) Cellulase in einer Aktivität von 0,05 IU/g bis 1,5 IU/g, sowie

c) 1 Gew.-% bis 40 Gew.-% Terpolymer aus den Monomereinheiten einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäure, einer 2-Alkyl-allylsulfonsäure oder 2-Aryl-allylsulfonsäure und einem Kohlenhydrat und/oder den Salzen einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäure, einer 2-Alkyl-allylsulfonsäure oder 2-Aryl-allylsulfonsäure sowie einem Kohlenhydrat.

5. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Terpolymere entweder vollständig oder zumindest partiell, bevorzugt zu mehr als 50 % und besonders bevorzugt vollständig, bezogen auf die vorhandenen Carboxylgruppen, neutralisiert sind.

6. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es nichtionische Tenside aus der Gruppe der niedrigethoxylierten und höherethoxylierten Alkohole und der Glykoside in einer Menge von 2 bis 25 Gew.-% und anionische Tenside aus der Gruppe Alkyl- bzw. Alkenylsulfate in einer Menge bis zu 15 Gew.-% enthält.

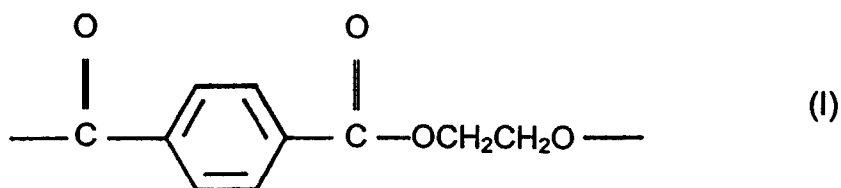
7. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es 30 Gew.-% bis 55 Gew.-% wasserunlöslichen anorganischen Builder, 2,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% nichtionische Tensidkomponente, bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% Bleichmittel, bis zu 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-% Bleichaktivator und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonat, -sulfat und/oder -silikat, sowie bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 1,2 Gew.-% teilchenförmig konfektioniertes weiteres Enzym, insbesondere Protease, Amylase und/oder Lipase, enthält.

8. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es nach den Verfahren der Sprühtrocknung, Extrusion oder Granulation hergestellt wird.

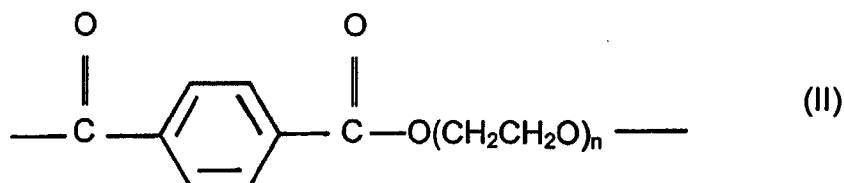
## Claims

1. A powder-form surfactant-, cellulase- and builder-containing detergent, characterized in that it contains

a) 0.15 to 10% by weight of a soil-release polymer containing ethylene terephthalate groups corresponding to the following formula:



and polyethylene oxide terephthalate groups corresponding to the following formula:



in which n is an integer of 17 to 110, the molar ratio of ethylene terephthalate to polyethylene oxide terephthalate

in the polymer being from 50:50 to 90:10,

b) cellulase with an activity of 0.05 IU/g to 1.5 IU/g and

c) 1% by weight to 40% by weight of terpolymers of the monomer units of two ethylenically unsaturated carboxylic acids and/or salts thereof and, as the third monomer unit, vinyl alcohol and/or a vinyl alcohol derivative or a carbohydrate.

2. A detergent as claimed in claim 1, characterized in that the molar ratio of ethylene terephthalate to polyethylene oxide terephthalate in the soil-release polymer is 65:35 to 80:20, the molecular weight of the connecting polyethylene oxide links is 1,000 to 3,000 and the molecular weight of the soil-release polymer is in the range from 10,000 to 50,000.

3. A detergent as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the terpolymer consists of the monomer units of a monoethylenically unsaturated C<sub>3-8</sub> carboxylic acid, a monoethylenically unsaturated C<sub>4-8</sub> dicarboxylic acid and vinyl alcohol and/or a vinyl alcohol derivative and/or the salts of a monoethylenically unsaturated C<sub>3-8</sub> carboxylic acid and a monoethylenically unsaturated C<sub>4-8</sub> dicarboxylic acid and vinyl alcohol and/or a vinyl alcohol derivative.

4. A powder-form surfactant-, cellulase- and builder-containing detergent, characterized in that it contains

a) 0.15 to 10% by weight of a soil-release polymer containing ethylene terephthalate groups corresponding to formula (I) and polyethylene oxide terephthalate groups corresponding to formula (II) in which n is an integer of 17 to 110, the molar ratio of ethylene terephthalate to polyethylene oxide terephthalate in the polymer being from 50:50 to 90:10,

b) cellulase with an activity of 0.05 IU/g to 1.5 IU/g and

c) 1% by weight to 40% by weight of terpolymer of the monomer units of a monoethylenically unsaturated C<sub>3-8</sub> carboxylic acid, a 2-alkyl allylsulfonic acid or 2-aryl allylsulfonic acid and a carbohydrate and/or the salts of a monoethylenically unsaturated C<sub>3-8</sub> carboxylic acid, a 2-alkyl allylsulfonic acid or 2-aryl allylsulfonic acid and a carbohydrate.

5. A detergent as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the terpolymers are either completely or at least partly neutralized, preferably more than 50% neutralized and, more preferably, completely neutralized, based on the carboxyl groups present.

6. A detergent as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that it contains nonionic surfactants from the group consisting of alcohols with low and relatively high degrees of ethoxylation and glycosides in a quantity of 2 to 25% by weight and anionic surfactants from the group consisting of alkyl and alkenyl sulfates in a quantity of up to 15% by weight.

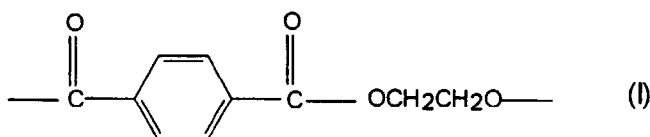
7. A detergent as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that it contains 30% by weight to 55% by weight of water-insoluble inorganic builders, 2.5% by weight to 20% by weight of synthetic anionic surfactant, 1% by weight to 20% by weight of nonionic surfactant component, up to 25% by weight and, more particularly, 1% by weight to 15% by weight of bleaching agent, up to 8% by weight and, more particularly, 0.5% by weight to 6% by weight of bleach activator, up to 20% by weight and, more particularly, 0.1% by weight to 15% by weight of inorganic salts, more especially alkali metal carbonate, sulfate and/or silicate, and up to 2% by weight and, more particularly, 0.4% by weight to 1.2% by weight of a particulate further enzyme, more especially protease, amylase and/or lipase.

8. A detergent as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that it is produced by spray drying, extrusion or granulation.

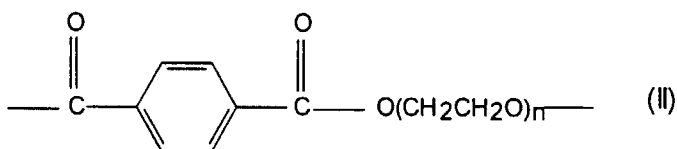
## Revendications

1. Agent de lavage et de nettoyage pulvérulent, renfermant des tensioactifs, des cellulases et des adjuvants, contenant :

a) de 0,15 à 10% en poids d'un polymère enlevant les salissures, qui contient des radicaux téréphthalate d'éthylène de formule :



et des radicaux téréphtalate de poly(oxyde d'éthylène) de formule :



dans laquelle n représente un nombre entier allant de 17 à 110, où le rapport molaire du téréphtalate d'éthylène au téréphtalate de poly(oxyde d'éthylène) dans le polymère se situe dans l'intervalle allant de 50:50 à 90:10 ;

b) une cellulase ayant une activité allant de 0,05 UI/g à 1,5 UI/g, ainsi que

c) de 1% en poids à 40% en poids d'un terpolymère constitué des unités monomériques de deux acides carboxyliques éthyléniquement insaturés et/ou leurs sels, ainsi que comme troisième unité monomérique, l'alcool vinylique et/ou un dérivé de l'alcool vinylique ou un hydrate de carbone.

2. Agent de lavage et de nettoyage suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère enlevant les salissures présente un rapport molaire du téréphtalate d'éthylène au téréphtalate de poly(oxyde d'éthylène) allant de 65:35 à 80:20, que le poids moléculaire du lien de jonction - poly(oxyde d'éthylène) se situe dans l'intervalle allant de 1000 à 3000, et que le poids moléculaire du polymère enlevant les salissures se situe dans l'intervalle allant de 10 000 à 50 000.

3. Agent de lavage et de nettoyage suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le terpolymère consiste en les unités monomériques d'un acide carboxylique en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoéthyléniquement insaturé, d'un diacide carboxylique en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> monoéthyléniquement insaturé et d'alcool vinylique et/ou un dérivé de l'alcool vinylique et/ou des sels d'un acide carboxylique en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoéthyléniquement insaturé et d'un diacide carboxylique en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> monoéthyléniquement insaturé ainsi que de l'alcool vinylique et/ou d'un dérivé de l'alcool vinylique.

4. Agent de lavage et de nettoyage pulvérulent, renfermant des tensioactifs, des cellulases et des adjuvants, contenant :

a) de 0,15 à 10% en poids d'un polymère enlevant les salissures, qui contient des radicaux téréphtalate d'éthylène de formule (I) et des radicaux téréphtalate de poly(oxyde d'éthylène) de formule (II) dans laquelle n représente un nombre entier allant de 17 à 110, où le rapport molaire du téréphtalate d'éthylène au téréphtalate de poly(oxyde d'éthylène) dans le polymère se situe dans l'intervalle allant de 50:50 à 90:10 ;

b) une cellulase ayant une activité allant de 0,05 UI/g à 1,5 UI/g, ainsi que

c) de 1% en poids à 40% en poids d'un terpolymère constitué des unités monomériques d'un acide carboxylique en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoéthyléniquement insaturé, d'un acide 2-alcoylallylsulfonique ou d'un acide 2-arylallylsulfonique et d'un hydrate de carbone et/ou les sels d'un acide carboxylique en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoéthyléniquement insaturé, d'un acide 2-alcoylallylsulfonique ou d'un acide 2-arylallylsulfonique, ainsi qu'un hydrate de carbone.

5. Agent de lavage et de nettoyage suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les terpolymères sont neutralisés complètement ou au moins partiellement, de préférence à plus de 50% et de manière particulièrement préférée complètement, sur base des radicaux carboxyle présents.

6. Agent de lavage et de nettoyage suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il contient des tensioactifs non ioniques du groupe des alcools faiblement éthoxylés et fortement éthoxylés et des glycosides, en une quantité allant de 2 à 25% en poids, et des tensioactifs anioniques du groupe des alcoyl- ou alcénysulfates, en une quantité allant jusqu'à 15% en poids.

7. Agent de lavage et de nettoyage suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il contient de 30% en poids à 55% en poids d'adjuvants inorganiques insolubles dans l'eau, de 2,5% en poids à 20% en poids de tensioactifs anioniques, de 1% en poids à 20% en poids de composants tensioactifs non ioniques, jusqu'à 25% en poids, en particulier de 1% en poids à 15% en poids d'agents de blanchiment, jusqu'à 8% en poids, en particulier de 0,5% en poids à 6% en poids d'activateurs du blanchiment et jusqu'à 20% en poids, en particulier de 0,1% en poids à 15% en poids de sels inorganiques, en particulier de carbonate, sulfate et/ou silicate alcalin, ainsi que jusqu'à 2% en poids, en particulier de 0,4% en poids à 1,2% en poids d'autres enzymes présentées sous forme de particules, en particulier de protéases, amylases et/ou lipases.

8. Agent de lavage et de nettoyage suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il est préparé par le procédé de séchage par pulvérisation, extrusion ou granulation.