



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 188 816 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
20.03.2002 Patentblatt 2002/12

(51) Int Cl.7: **C11D 1/825**
// C11D1/66, C11D1:68

(21) Anmeldenummer: **01121509.2**

(22) Anmeldetag: **08.09.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **19.09.2000 DE 10046251**

(71) Anmelder: **Cognis Deutschland GmbH
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **Eskuchen, Rainer, Dr.
40764 Langenfeld (DE)**
• **Kischkel, Ditmar
40789 Monheim (DE)**
• **Weuthen, Manfred, Dr.
40764 Langenfeld (DE)**
• **Köhler, Michael, Dr.
40822 Mettmann (DE)**
• **Leinemann, Werner
40878 Ratingen (DE)**

(54) **Wasch- und Reinigungsmittel auf Basis von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden und Fettalkoholen**

(57) Die Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmitteln, die ein Tensidsystem auf Basis von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden und Fettalkoholen enthalten, sowie dessen Verwendung zur Steigerung der Waschleistung bei niedrigen Temperaturen.

EP 1 188 816 A1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmitteln, die ein Tensidsystem auf Basis von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden und Fettalkoholen enthalten, sowie dessen Verwendung zur Steigerung der Waschleistung bei niedrigen Temperaturen.

Stand der Technik

[0002] Bisher werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside in geringen Mengen in Form von wässrigen Pasten oder als Granulate mit einem Fettalkoholgehalt unter 1,5% zur Formulierung von Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt. Um den herstellungsbedingten Überschuß an Fettalkohol auf einen Gehalt von 1,5 Gew.% zu senken, muß der Alkohol abdestilliert werden.

[0003] Die internationale Anmeldung **WO 94/28006** (Henkel) offenbart nichtionische Emulgatoren mit einem Gehalt von 25 bis 40 Gew.% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden und 75 bis 60 Gew.% Fettalkoholen insbesondere für den Einsatz in Haar- und Körperpflegemittel.

[0004] In der **EP 0 301 298 A1** (Henkel) wird ein Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden beschrieben, wobei der überschüssige Fettalkohol auf Werte von unterhalb 0,5 Gew.%, vorzugsweise 3 bis 5 Gew.% abdestilliert wird. Das Reaktionsprodukt wird durch Zusatz von Wasser in eine leicht handhabbare 60%ige Paste verarbeitet. Weiterhin werden Erzeugnisse aus diesen Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Gemischen beschrieben, die zum einen vollständig von Fettalkohol befreit sind, d.h. weniger als 0,5 Gew.% Fettalkohol, aber auch 0,5 bis 5, vorzugsweise 2,5 bis 4 Gew.% Fettalkohol enthalten.

[0005] Die vorliegende Anmeldung beschreibt im Gegensatz zum Stand der Technik Wasch- und Reinigungsmittel auf Basis eines Tensidsystems aus Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid und Fettalkohol, in denen der Fettalkoholgehalt so eingestellt wurde, das sich eine Optimierung der Waschleistung besonders bei niedrigen Waschttemperaturen, bevorzugt unter 40°C ergibt.

Beschreibung der Erfindung

[0006] Der Gegenstand des Hauptanspruches lautet folglich,

Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend ein Tensidsystem, wobei dieses Tensidsystem aufgebaut ist aus mindestens zwei Komponenten

- a. Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside und
- b. Fettalkohol,

dadurch gekennzeichnet, dass Komponente b in Mengen von 5 bis 35 Gew.% - bezogen auf Aktivsubstanz Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid — enthalten ist.

[0007] Der Fettalkoholgehalt (Komponente b) beträgt vorzugsweise 8 bis 32 Gew.%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.%, insbesondere 11 bis 25 Gew.% -- bezogen auf Aktivsubstanz Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid. Der Wassergehalt der Mischung aus den Komponenten a und b beträgt gegebenenfalls maximal 2 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 1,5 Gew.%.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside

[0008] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel werden bevorzugt Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside eingesetzt, die der Formel (I) folgen,



in der R¹ für einen verzweigten und unverzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie werden vorzugsweise durch Reaktion von Glucose bzw. Dextrose-Monohydrat und Fettalkohol in Gegenwart von Katalysatoren hergestellt.

[0009] Dabei können sie nach einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften **EP A1 0301298**, **WO 90/03977** und auf **"Alkyl Polyglycosides, Technology, Properties and Applications"** (K. Hill, VCH 1997) verwiesen.

[0010] Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside. Die Indexzahl **p** in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d.h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während **p** in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert **p** für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad **p** von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,5 liegt.

[0011] Der Alkyl- bzw. Alkenylrest **R¹** kann sich von **primären Alkoholen** mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglycoside der Kettenlänge **C₈-C₁₀** (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C₈-C₁₈-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C₁₂-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglycoside auf Basis technischer **C_{9/11}-Oxoalkohole** (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest **R¹** kann sich ferner auch von **primären Alkoholen mit 12 bis 22**, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglycoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Fettalkohole

[0012] Eine weitere Ausführungsform beschreibt Tensidsysteme in Wasch- und Reinigungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass Fettalkohol der Formel (II),



enthalten sind, wobei **R¹** für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, und die bereits für **R¹** beschriebenen Kohlenwasserstoffreste einzubeziehen sind. Es ist also bevorzugt, dass die erfindungsgemäße Tensidmischung Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid und Fettalkohol mit gleichen C-Kettenschnitt enthält. Dabei kann der Fettalkohol verfahrensbedingt über das eingesetzte Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside, oder in separater Form in die Mittel eingebracht werden.

[0013] Bevorzugt sind weiterhin Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass Fettalkohole der Formel (II) und/oder Fettalkohole mit von **R¹** verschiedenen Alkyl- und/oder Alkenylresten **R²** enthalten sind. Die Mittel können also Fettalkohole enthalten, deren C-Kettenschnitt dem der Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside entspricht, die also z. B. verfahrensbedingt oder separat eingebracht worden sind. Es können aber auch beliebige von **R¹OH** unterschiedliche Fettalkohole **R²OH** eingesetzt werden, die wiederum verfahrensdingt schon über die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside eingebracht, oder separat zugesetzt werden können. Auch sind Mischungen verschiedener Fettalkohole (**R¹** und **R²**) im Tensidsystem möglich. Es wird auch daraufhingewiesen, dass die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside destillativ von dem herstellungsbedingten Fettalkohol befreit werden können (Abreicherung) und nachträglich mit einem anderen Fettalkohol aufgestockt werden.

[0014] Im folgenden steht **R²** für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol. Besonders bevorzugt sind lineare Fettalkohole mit

12 bis 16 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen.

[0015] Der Alkenylrest R^2 kann sich von primären ungesättigten Alkoholen ableiten. Typische Beispiele ungesättigter Alkohole sind Undecen-1-ol, Lauroleinalkohol, Myristoleinalkohol, Palmitoleinalkohol, Petroselaidinalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Ricinolalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Gadoleylalkohol, Arachidonalkohol, Erucaalkohol, Brassidylalkohol, Palmoleylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, sowie deren Mischungen und Gemischen aus ungesättigten und gesättigten Fettalkoholen, die durch die in der **EP 0724 555 B1** beschriebenen Verfahren erhalten wurden.

[0016] Weiterhin bevorzugt sind Mischungen aus **gesättigten und ungesättigten** Fettalkoholen auf pflanzlicher Basis, die im Wesentlichen, d.h. mindestens zu 10 Gew.-% ungesättigt sind, und Jodzahlen von 20 bis 130, vorzugsweise 20 bis 110, insbesondere 20 bis 85 und einen Konjugengehalt kleiner 4,5 Gew.-%, vorzugsweise 6 Gew.-% aufweisen.

Abreicherung

[0017] Bisher wurden niedrige Fettalkoholgehalte in den Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Mischungen angestrebt. Um dies zu erreichen, muß mit hohem Energieeinsatz verdampft werden, das aus ökonomischen Gründen negativ für das Verfahren zu bewerten ist. Des weiteren muß man berücksichtigen, dass die Glykoside temperatur-empfindlich sind, also eine schonende und damit technisch aufwendige Abtrennung erforderlich wäre. Somit zeigen höhere Fettalkoholgehalte einen ökonomischen Vorteil.

Die Abreicherung auf den erfindungsgemäßen Gehalt an Alkoholen ist aus technischer Sicht unter Berücksichtigung der bekannt geringen Temperaturbelastbarkeit von Zuckertensiden (Gefahr der Karamelisierung) durchzuführen. Dazu kommen alle Verdampfertypen in Betracht, die diesem Umstand Rechnung tragen, vorzugsweise jedoch Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer oder Kurzwegverdampfer sowie — falls erforderlich — beliebige Kombinationen dieser Bauteile. Die Abreicherung kann dann in an sich bekannter Weise beispielsweise bei Temperaturen im Bereich von 110 bis 160 °C und verminderten Drücken von 0,1 bis 10 mbar erfolgen.

[0018] In einer weiteren Ausführungsform sind Wasch- und Reinigungsmittel bevorzugt, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus den Komponenten a und b maximal 2 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 1,5 Gew.%, insbesondere 0,2 bis 1,2 Gew.% Wasser enthält. Weiterhin bevorzugt sind dabei Mischungen mit Viskositäten im Bereich von 10 bis 1000, vorzugsweise 50 bis 600 [mPa s, 110°C]. Ebenfalls bevorzugt sind Mischungen, die bei Temperaturen von 60 bis 150°C, vorzugsweise 80 bis 110°C gebleicht werden. Besonders bevorzugt werden Mischungen aus a und b eingesetzt, die alle diese Merkmale in sich vereinigen.

Die Viskosität wird mit einem Rotationsviskosimeter (z.B. Rheomat 115, DIN 145) bestimmt. Es handelt sich dabei um ein Meß-System mit innen rotierendem und äußeren, feststehenden Zylinder.

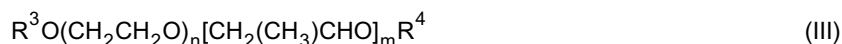
[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Wasch- und Reinigungsmittel alkoxylierte Alkanole, die als Mischung mit den Komponenten a und b, oder aber auch separat den Mitteln zugesetzt werden können. Dabei können sich die über die Mischung eingebrachten alkoxylierten Alkanole von den separat zugesetzten unterscheiden.

Alkoxylierte Alkanole

[0020] Bevorzugt ist der Einsatz von alkoxylierten Alkanolen der Formel (III) als Rheologie-modifizierendes Mittel. Typische Beispiele hierfür sind Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykolether der Formel (III) bzw. Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether der Formel (IV).

Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykolether

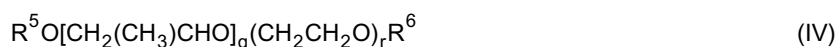
[0021] In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Rheologie-modifizierendes Mittel Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykolether der Formel (III), die gegebenenfalls endgruppenverschlossen sind,



eingesetzt, in der R^3 für einen Alkyl- und/oder Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, R^4 für H oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, n für eine Zahl von 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 30, insbesondere 1 bis 15, und m für 0 oder eine Zahl von 1 bis 10 steht.

Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether

[0022] Ebenso bevorzugt werden Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether der Formel (IV), die gegebenenfalls endgruppenverschlossen sind,



in der R^5 für einen Alkyl- und/oder Alkylenrest mit 8 bis 22 C-Atomen, R^6 für H oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, q für eine Zahl von 1 bis 5 und r für eine Zahl von 0 bis 15 steht, als Rheologiemodifizierendes Mittel eingesetzt.

[0023] Einer bevorzugten Ausführungsform entsprechend werden im erfindungsgemäßen Verfahren Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykolether der Formel (III), in der R^3 für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, n für eine Zahl von 1 bis 10, und m für 0 und R^4 für Wasserstoff steht. Es handelt sich hierbei um Anlagerungsprodukte von 1 bis 10 Mol Ethylenoxid an monofunktionelle Alkohole. Als Alkohole sind die oben beschriebenen Alkohole wie Fettalkohole, Oxoalkohole und Guerbetalkohole geeignet.

Auch geeignet sind von solchen Alkoholethoxylaten solche, die eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

Weitere geeignete Vertreter von nichtendgruppenverschlossenen Vertretern sind solche der Formel (III), in der R^3 für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, n für eine Zahl von 2 bis 7, m für eine Zahl von 3 bis 7 und R^4 für Wasserstoff steht. Es handelt sich hierbei um Anlagerungsprodukte von zunächst mit 2 bis 7 Mol Ethylenoxid und dann mit 3 bis 7 Mol Propylenoxid alkoxylierten monofunktionellen Alkohole der schon beschriebenen Art.

Weitere Alkohole und Alkylenoxide

[0024] Einer weiteren Ausführungsform zufolge, enthalten die Wasch- und Reinigungsmittel weitere Alkohole und/oder Alkylenoxiden, vorzugsweise Ethanol, n-Butanol, n-Propanol, iso-Propanol sowie Mono-, Oligo- und Poly-Glycole auf Basis von Ethylen-, Propylen-, Butylen-, insbesondere 1,2-Propandiol und 1,3-Propandiol, und deren Methyl-, Ethyl- und Butylethern.

[0025] Bevorzugt sind außerdem Wasch- und Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass **weitere nichtionische Tenside** enthalten sind, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden (unterschiedlich von den erfindungsgemäßen), weiteren alkoxylierten Alkanolen, Hydroxymischethern, Fettsäureniedrigalkylester und Aminoxiden.

Nichtionische Tenside

[0026] Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Alk(en)yloligoglykoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden (unterschiedlich von den erfindungsgemäßen), weiteren alkoxylierten Alkanolen, Hydroxymischethern, Fettsäureniedrigalkylester und Aminoxiden eingesetzt.

Hydroxymischether

[0027] Hydroxymischether (HME) stellen bekannte nichtionische Tenside mit unsymmetrischer Etherstruktur und Polyalkylenglycolanteilen dar, welche man beispielsweise erhält, indem man Olefinepoxide mit Fettalkoholpolyglycolethern einer Ringöffnungsreaktion unterwirft. Entsprechende Produkte und deren Einsatz im Bereich der Reinigung harter Oberflächen ist beispielsweise Gegenstand der europäischen Patentschrift **EP-B1 0693049** sowie der internationalen Patentanmeldung **WO 94/22800** (Olin) sowie der dort genannten Schriften. Typischerweise folgende Hydroxymischether der allgemeinen Formel (V),



in der R^7 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 10 bis 16 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^3 für Wasserstoff oder Methyl, R^{10} für einen linearen oder verzweigten, Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und e für Zahlen von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 25 und insbesondere 5 bis 15 steht, mit der Maßgabe, daß die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R^7 und R^8 mindestens 4 und vorzugsweise 12 bis 18 beträgt. Wie aus der Formel hervorgeht, können die HME Ringöffnungsprodukte sowohl von innenständigen Olefinen (R^8 ungleich Wasserstoff) oder endständigen Olefinen (R^8 gleich Wasserstoff) sein, wobei letztere im Hinblick auf die leichtere Herstellung und die vorteilhafteren anwendungstechnischen Eigenschaften bevorzugt sind. Gleichfalls kann der polare Teil des Moleküls eine Polyethylenglycol- (PE) oder eine Polypropylenglycolkette (PP) sein; ebenfalls geeignet sind gemischte Ketten von PE- und PP-Einheiten, sei es in statistischer oder Blockverteilung. Typische Beispiele sind Ringöffnungsprodukte von 1,2-Hexenepoxid, 2,3-Hexenepoxid, 1,2-Octenepoxid, 2,3-Octenepoxid, 3,4-Octenepoxid, 1,2-Decenepoxid, 2,3-Decenepoxid, 3,4-Decenepoxid, 4,5-Decenepoxid, 1,2-Dodecenepoxid, 2,3-Dodecenepoxid, 3,4-Dodecenepoxid, 4,5-Dodecenepoxid, 5,6-Dodecenepoxid, 1,2-Tetradecenepoxid, 2,3-Tetradecenepoxid, 3,4-Tetradecenepoxid, 4,5-Tetradecenepoxid, 5,6-Tetradecenepoxid, 6,7-Tetradecenepoxid, 1,2-Hexadecenepoxid, 2,3-Hexadecenepoxid, 3,4-Hexadecenepoxid, 4,5-Hexadecenepoxid, 5,6-Hexadecenepoxid, 6,7-Hexadecenepoxid, 7,8-Hexadecenepoxid, 1,2-Octadecenepoxid, 2,3-Octadecenepoxid, 3,4-Octadecenepoxid, 4,5-Octadecenepoxid, 5,6-Octadecenepoxid, 6,7-Octadecenepoxid, 7,8-Octadecenepoxid und 8,9-Octadecenepoxid sowie deren Gemische mit Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 25 und insbesondere 5 bis 15 Mol Ethylenoxid und/oder 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8 und insbesondere 3 bis 5 Mol Propylenoxid an gesättigte und/oder ungesättigte primäre Alkohole mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen.

Alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester

[0028] Als alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester kommen Tenside der Formel (VI) in Betracht,



in der R^{11}CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{12} für Wasserstoff oder Methyl, R^{13} für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und s für Zahlen von 1 bis 20 steht. Typische Beispiele sind die formalen Einschubprodukte von durchschnittlich 1 bis 20 und vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid in die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl- und tert.-Butylester von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isosteearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Üblicherweise erfolgt die Herstellung der Produkte durch Insertion der Alkylenoxide in die Carbonylesterbindung in Gegenwart spezieller Katalysatoren, wie z.B. calcinierter Hydrotalcit. Besonders bevorzugt sind Umsetzungsprodukte von durchschnittlich 5 bis 10 Mol Ethylenoxid in die Esterbindung von technischen Kokosfettsäuremethylestern.

Aminoxide

[0029] Als **Aminoxide** können Verbindungen der Formel (VII) und/oder eingesetzt werden.



[0030] Bei der Herstellung der Aminoxide der Formel (VII) geht man von tertiären Fettaminen aus, die mindestens einen langen Alkylrest aufweisen, und oxidiert sie in Gegenwart von Wasserstoffperoxid. Bei den im Sinne der Erfindung in Betracht kommenden Aminoxiden der Formel (VII), steht R^{16} für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, sowie R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander für R^{16} oder einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise werden Aminoxide der Formel (VII) eingesetzt, in der R^{16} und R^{14} für $\text{C}_{12/14}$ - bzw. $\text{C}_{12/18}$ -Kokosalkylreste stehen und R^{15} einen Methyl- oder einen Hydroxyethylrest bedeutet. Ebenfalls bevorzugt sind Aminoxide der Formel (VII), in denen R^{16} für einen $\text{C}_{12/14}$ - bzw. $\text{C}_{12/18}$ - Kokosalkylrest steht und R^{14} und R^{15} die Bedeutung eines Methyl- oder Hydroxyethylrestes haben.

Weitere geeignete Aminoxide sind **Alkylamido**-aminoxide der Formel (VIII), wobei der Alkylamido-Rest R^{23}CONH durch die Reaktion von linearen oder verzweigten Carbonsäuren, vorzugsweise mit 6 bis 22, bevorzugt mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere aus $\text{C}_{12/14}$ - bzw. $\text{C}_{12/18}$ - Fettsäuren mit Aminen entsteht. Dabei stellt R^{24} eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe dar mit 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und R^{14} und R^{15} haben die in Formel (VII) angegebene Bedeutung.

[0031] Außerdem bevorzugt sind Wasch- und Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass **anionische Tenside** enthalten sind, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten, Alkylethersulfaten, Alkylbenzolsulfonate, Seifen, Monoglycerid(ether)sulfate und Alkansulfonaten.

Anionische Tenside

[0032] Typische Beispiele für **anionische Tenside** sind Seifen, **Alkylbenzolsulfonate**, sekundäre Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, **Alkyl- und/oder Alkenylsulfate**, **Alkylethersulfate**, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, **Monoglycerid(ether)sulfate**, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

[0033] **Vorzugsweise** sind als **anionische Tenside** Alkyl- und/oder Alkenylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylbenzolsulfonate, Monoglycerid(ether)sulfate und sekundäre Alkansulfonate, insbesondere Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, sekundäre Alkansulfonate und lineare Alkylbenzolsulfonate.

Alkyl- und/oder Alkenylsulfate

[0034] Unter Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten, die auch häufig als Fettalkoholsulfate bezeichnet werden, sind die Sulfatierungsprodukte primärer Alkohole zu verstehen, die der Formel (IX) folgen,



in der R^{40} für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolam-

monium oder Glucammonium steht.

Typische Beispiele für Alkylsulfate, die im Sinne der Erfindung Anwendung finden können, sind die Sulfatierungsprodukte von Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technischen Gemischen, die durch Hochdruckhydrierung technischer Methylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelenschen Oxosynthese erhalten werden. Die Sulfatierungsprodukte können vorzugsweise in Form ihrer Alkalisalze und insbesondere ihrer Natriumsalze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Alkylsulfate auf Basis von C_{16/18}-Talgfettalkoholen bzw. pflanzliche Fettalkohole vergleichbarer C-Kettenverteilung in Form ihrer Natriumsalze.

Alkylethersulfate

[0035] Alkylethersulfate ("Ethersulfate") stellen bekannte anionische Tenside dar, die großtechnisch durch SO₃- oder Chlorsulfonsäure (CSA)-Sulfatierung von Fettalkohol- oder Oxoalkoholpolyglycolethern und nachfolgende Neutralisation hergestellt werden. Im Sinne der Erfindung kommen Ethersulfate in Betracht, die der Formel (X) folgen,



in der R¹⁷ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, a für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele sind die Sulfate von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze. Die Ethersulfate können dabei sowohl eine konventionelle als auch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Ethersulfaten auf Basis von Addukten von durchschnittlich 2 bis 3 Mol Ethylenoxid an technische C_{12/14}- bzw. C_{12/18}- Kokosfettalkoholfractionen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze.

Alkylbenzolsulfonate

[0036] Alkylbenzolsulfonate folgen vorzugsweise der Formel (XI),



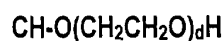
in der R¹⁸ für einen verzweigten, vorzugsweise jedoch linearen Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, Ph für einen Phenylrest und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Vorzugsweise werden Dodecylbenzolsulfonate, Tetradecylbenzolsulfonate, Hexadecylbenzolsulfonate sowie deren technische Gemische in Form der Natriumsalze eingesetzt.

Monoglycerid(ether)sulfate

[0037] Monoglyceridsulfate und Monoglyceridethersulfate stellen bekannte anionische Tenside dar, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Üblicherweise geht man zu ihrer Herstellung von Triglyceriden aus, die gegebenenfalls nach Ethoxylierung zu den Monoglyceriden umgeestert und nachfolgend sulfatiert und neutralisiert werden. Gleichfalls ist es möglich, die Partialglyceride mit geeigneten Sulfatierungsmitteln, vorzugsweise gasförmiges Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure umzusetzen [vgl. **EP 0561825 B1**, **EP 0561999 B1** (Henkel)]. Die neutralisierten Stoffe können — falls gewünscht — einer Ultrafiltration unterworfen werden, um den Elektrolytgehalt auf ein gewünschtes Maß zu vermindern [**DE 4204700 A1** (Henkel)]. Übersichten zur Chemie der Monoglyceridsulfate sind beispielsweise von A. K. Biswas et al. in **J.Am.Oil.Chem.Soc.** **37**, 171 (1960) und F. U. Ahmed **J.Am.Oil.Chem.Soc.** **67**, 8 (1990) erschienen. Die im Sinne der Erfindung einzusetzenden **Monoglycerid(ether)sulfate** folgen der Formel (XI),



|



(XII)

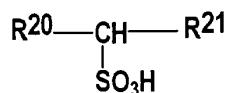
|



in der R^{19}CO für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, c, d und e in Summe für 0 oder für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10, und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht. Typische Beispiele für im Sinne der Erfindung geeignete Monoglycerid(ether)sulfate sind die Umsetzungsprodukte von Laurinsäuremonoglycerid, Kokosfettsäuremonoglycerid, Palmitinsäuremonoglycerid, Stearinsäuremonoglycerid, Ölsäuremonoglycerid und Talgfettsäuremonoglycerid sowie deren Ethylenoxidaddukte mit Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure in Form ihrer Natriumsalze. Vorzugsweise werden Monoglyceridsulfate der Formel (XII) eingesetzt, in der R^{19}CO für einen linearen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht.

Sekundäre Alkansulfonate

[0038] Unter Alkansulfonate versteht man Verbindungen der Formel (XIII).



(XIII)

[0039] R^{20} und R^{21} stehen für Alkylreste, wobei R^{20} und R^{21} zusammen nicht mehr als 50 Kohlenstoffatome haben sollen.

Seifen

[0040] Unter Seifen sind schließlich Fettsäuresalze der Formel (XIV) zu verstehen,



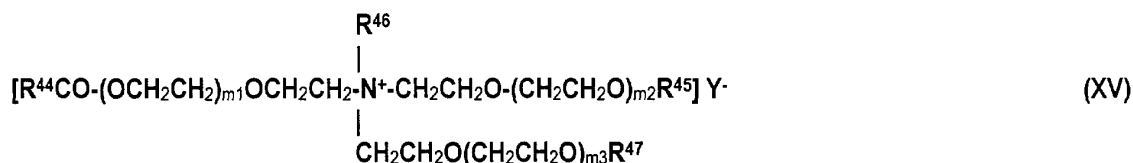
(XIV)

in der R^{41}CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für Alkali- und/oder Erdalkali, Ammonium, Alkylammonium oder Alkanolammonium steht. Typische Beispiele sind die Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Ammonium- und Triethanolammoniumsalze der Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Vorzugsweise werden Kokos- oder Palmkernfettsäure in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze eingesetzt.

[0041] In einer weiteren Ausführungsform sind Wasch- und Reinigungsmittel beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass **kationische, amphotere bzw. zwitterionische Tenside** enthalten sind, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von **Esterquats**, Alkylbetainen, Amidoaminbetainen und Imidazoliniumbetainen.

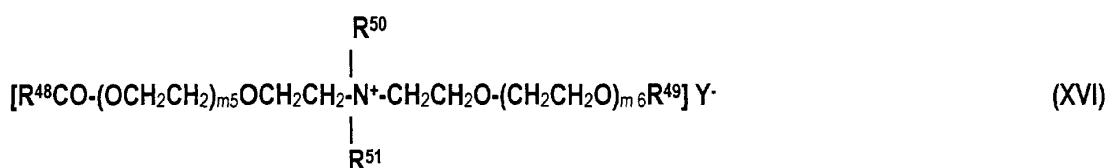
Kationische Tenside

[0042] Typische Beispiele für kationische Tenside sind insbesondere Tetraalkylammoniumverbindungen, wie beispielsweise Dimethyldistearylammmoniumchlorid oder Hydroxyethyl Hydroxycetyl Dimmonium Chloride (Dehyquart E) oder aber **Esterquats**. Hierbei handelt es sich beispielsweise um quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (XV),



in der R^{44}CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{45} und R^{46} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R^{14}CO , R^{15} für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{m4}\text{H}$ -Gruppe, $m1$, $m2$ und $m3$ in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, $m4$ für Zahlen von 1 bis 12 und Y für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Typische Beispiele für Esterquats, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, sind Produkte auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallen. Vorzugsweise werden technische $\text{C}_{12/18}$ -Kokosfettsäuren und insbesondere teilgehärtete $\text{C}_{16/18}$ -Talg- bzw. Palmfettsäuren sowie elaidinsäurereiche $\text{C}_{16/18}$ -Fettsäureschnitte eingesetzt. Zur Herstellung der quaternierten Ester können die Fettsäuren und das Triethanolamin im molaren Verhältnis von 1,1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Esterquats hat sich ein Einsatzverhältnis von 1,2 : 1 bis 2,2 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1,9 : 1 als besonders vorteilhaft erwiesen. Die bevorzugten Esterquats stellen technische Mischungen von Mono-, Di- und Triestern mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 1,5 bis 1,9 dar und leiten sich von technischer $\text{C}_{16/18}$ -Talg- bzw. Palmfettsäure (Iodzahl 0 bis 40) ab. Aus anwendungstechnischer Sicht haben sich quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (VIII) als besonders vorteilhaft erwiesen, in der R^{44}CO für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^{45} für R^{45}CO , R^{46} für Wasserstoff, R^{17} für eine Methylgruppe, $m1$, $m2$ und $m3$ für 0 und Y für Methylsulfat steht.

[0043] Neben den quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalzen kommen als Esterquats ferner auch quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen der Formel (XVI) in Betracht,



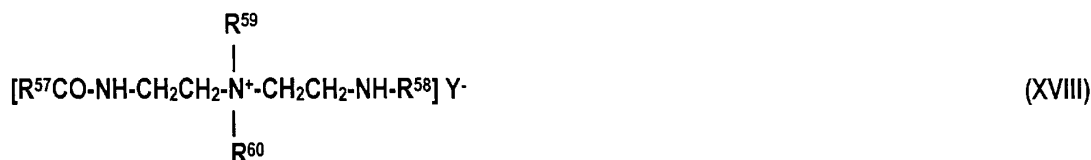
in der R^{48}CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{49} für Wasserstoff oder R^{48}CO , R^{50} und R^{51} unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, $m5$ und $m6$ in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und Y wieder für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

[0044] Als weitere Gruppe geeigneter Esterquats sind schließlich die quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen der Formel (XVII) zu nennen,



in der R^{52}CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{53} für Wasserstoff oder R^{52}CO , R^{54} , R^{55} und R^{56} unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, $m7$ und $m8$ in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X wieder für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

[0045] Schließlich kommen als Esterquats noch Stoffe in Frage, bei denen die Ester- durch eine Amidbindung ersetzt ist und die vorzugsweise basierend auf Diethylentriamin der Formel (XVIII) folgen,



in der R^{57}CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{58} für Wasserstoff oder R^{57}CO , R^{59} und R^{60} unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Y wieder für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Derartige Amidesterquats sind beispielsweise unter der Marke Incroquat® (Croda) im Markt erhältlich.

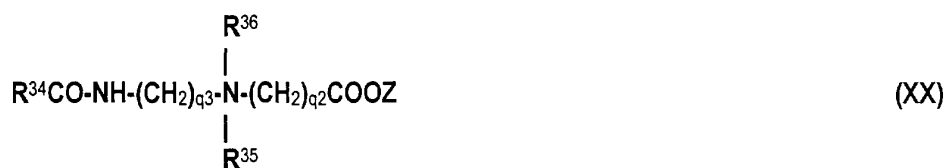
Amphothere bzw. zwitterionische Tenside

[0046] Beispiele für geeignete amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Beispiele für geeignete Alkylbetaine stellen die Carboxyalkylierungsprodukte von sekundären und insbesondere tertiären Aminen dar, die der Formel (XII) folgen,



in der R^{31} für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{32} für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^{33} für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, $q1$ für Zahlen von 1 bis 6 und Z für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht. Typische Beispiele sind die Carboxymethylierungsprodukte von Hexylmethylamin, Hexyldimethylamin, Octyldimethylamin, Decyldimethylamin, Dodecylmethylamin, Dodecyldimethylamin, Dodecylethylmethylamin, $\text{C}_{12/14}$ -Kokosalkyldimethylamin, Myristyldimethylamin, Cetyldimethylamin, Stearyldimethylamin, Stearylethylmethylamin, Oleyldimethylamin, $\text{C}_{16/18}$ -Talgalkyldimethylamin sowie deren technische Gemische.

[0047] Weiterhin kommen auch Carboxyalkylierungsprodukte von Amidoaminen in Betracht, die der Formel (XX) folgen,



in der R^{34}CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, R^{35} für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^{36} für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, $q2$ für Zahlen von 1 bis 6, $q3$ für Zahlen von 1 bis 3 und Z wieder für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht. Typische Beispiele sind Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, namentlich Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Iso-stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Gemische, mit N,N-Dimethylaminoethylamin, N,N-Dimethylaminopropylamin, N,N-Diethylaminoethylamin und N,N-Diethylaminopropylamin, die mit Natriumchloracetat kondensiert werden. Bevorzugt ist der Einsatz eines Kondensationsproduktes von $\text{C}_{8/18}$ -Kokosfettsäure-N,N-dimethylaminopropylamid mit Natriumchloracetat.

[0048] Weiterhin kommen auch Imidazoliniumbetaine in Betracht. Auch bei diesen Substanzen handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise durch cyclisierende Kondensation von 1 oder 2 Mol Fettsäure mit mehrwertigen Aminen wie beispielsweise Aminoethylethanolamin (AEEA) oder Diethylentriamin erhalten werden können. Die entsprechenden Carboxyalkylierungsprodukte stellen Gemische unterschiedlicher offenkettiger Betaine dar. Typische Beispiele sind Kondensationsprodukte der oben genannten Fettsäuren mit AEEA, vorzugsweise Imidazoline auf Basis von Laurinsäure oder wiederum C_{12/14}-Kokosfettsäure, die anschließend mit Natriumchloracetat betainisiert werden.

[0049] Die Waschmittel können die anionischen, nichtionischen und/oder amphoteren bzw. zwitterionischen Tenside in Mengen von 0,5 bis 50, vorzugsweise 5 bis 25 und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Waschmittel - enthalten.

[0050] Die Wasch- und Reinigungsmittel enthalten 0,5 bis 25 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.%, insbesondere 2 bis 10 Gew.% Alkyl- und/oder Alkenyloglycoside — bezogen auf Aktivsubstanz der Formulierung.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Mischung der Komponenten a und b in Wasch- und Reinigungsmitteln zur Steigerung der Waschleistung bei niedrigen Temperaturen, vorzugsweise bei 30 bis 40°C. Die Wasch- und Reinigungsmittel können in verschiedenen Darreichungsformen vorliegen.

Bevorzugt ist dabei die Verwendung der Komponenten a und b in Wasch- und Reinigungsmittel, die in Form von Tabletten, Pulvern, Flüssigkeiten oder Gelen vorliegen.

Die Wasch- und Reinigungsmittel können durch Sprühtrocknung und Zusatz eines flüssigen oder festen Fettalkoholhaltigen Alkyl- und/oder Alkenyloglycosids in der Aufbereitung hergestellt werden, aber auch durch Sprühmischprozesse und direkter Zugabe der flüssigen oder festen Mischung. Wie bereits beschrieben kann u.a. der Fettalkohol separat in das Wasch- und Reinigungsmittel eingebracht werden. Weiterhin sind alle bekannten Verfahren zur Herstellung der Wasch- und Reinigungsmittel möglich.

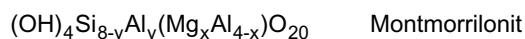
Weitere Waschmittelzusatzstoffe

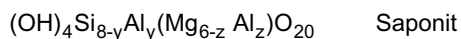
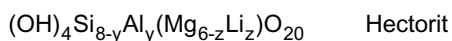
Builder

[0051] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können des weiteren zusätzliche anorganische und organische Buildersubstanzen beispielsweise in Mengen von 10 bis 50 und vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% bezogen auf die Mittel - enthalten, wobei als anorganische Buildersubstanzen hauptsächlich Zeolithe kristalline Schichtsilicate, amorphe Silicate und — soweit zulässig — auch Phosphate, wie z.B. Tripolyphosphat zum Einsatz kommen. Die Menge an Co-Builder ist dabei auf die bevorzugten Mengen an Zeolith und Phosphaten anzurechnen.

[0052] Der als Waschmittelbuilder häufig eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP^(R) (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P wie auch Y. Von besonderem Interesse ist auch ein cokristallisiertes Natrium/Kalium-Aluminiumsilicat aus Zeolith A und Zeolith X, welches als VEGOBOND AX® (Handelsprodukt der Firma Condea Augusta S.p.A.) im Handel erhältlich ist. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension 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.

Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilicate der allgemeinen Formel NaMSi_xO_{2x+1}·yH₂O, 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 0164514 A1** 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 Na₂Si₂O₅·yH₂O bevorzugt, wobei β-Natriumdisilicat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO 91/08171** beschrieben ist. Weitere geeignete Schichtsilicate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen **DE 2334899 A1**, **EP 0026529 A1** und **DE 3526405 A1** bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite. Geeignete Schichtsilicate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind z.B. solche der allgemeinen Formeln





mit $x = 0$ bis 4, $y = 0$ bis 2, $z = 0$ bis 6. Zusätzlich kann in das Kristallgitter der Schichtsilicate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilicate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkalitionen, insbesondere Na^+ und Ca^{2+} enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Brauchbare Schichtsilicate sind beispielsweise aus **US 3,966,629**, **US 4,062,647**, **EP 0026529 A1** und **EP 0028432 A1** bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilicate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind.

[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 Übertrocknung 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 4400024 A1** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundierte amorphe Silicate und übertrocknete 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 Buildersubstanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen.

Co-Builder

[0055] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen, die als Co-Builder in Frage kommen, sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0056] 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. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500 000. 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. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung **GB 9419091 A1** beschrieben. 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 0232202 A1**, **EP 0427349 A1**, **EP 0472042 A1** und **EP 0542496 A1** sowie den internationalen Patentanmeldungen **WO 92/18542**, **WO 93/08251**, **WO 93/16110**, **WO 94/28030**, **WO 95/07303**, **WO 95/12619** und **WO 95/20608** bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung **DE 19600018 A1**. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0057] Weitere geeignete Cobuilder sind Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat. Besonders 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 0150930 A1** und der japanischen Patentanmeldung **JP 93/339896** beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%. 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.

[0058] Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150 000 (auf Säure bezogen und jeweils gemessen gegen Polystyrolsulfonsäure). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind 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 5 000 bis 200 000, vorzugsweise 10 000 bis 120 000 und insbesondere 50 000 bis 100 000 (jeweils gemessen gegen Polystyrolsulfonsäure). Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden, wobei 20 bis 55 Gew.-%ige wäßrige Lösungen bevorzugt sind. Granulare Polymere werden zumeist nachträglich zu einem oder mehreren Basisgranulaten zugemischt. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der **DE 4300772 A1** als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der **DE 4221381 C2** als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen **DE 4303320 A1** und **DE 4417734 A1** beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen. Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

[0059] 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 0280223 A1** beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Öl- und fettlösende Stoffe

[0060] Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fett-Auswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen 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 Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Bleichmittel und Bleichaktivatoren

[0061] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% und insbesondere bis 30 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

[0062] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbon-

säuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononaoxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen **DE 19616693 A1** und **DE 19616767 A1** bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung **EP 0525239 A1** beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Penta-acetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen **WO 94/27970**, **WO 94/28102**, **WO 94/28103**, **WO 95/00626**, **WO 95/14759** und **WO 95/17498** bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19616769 A1** bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung **DE 19616770** sowie der internationalen Patentanmeldung **WO 95/14075** beschriebenen Acyl-lactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 4443177 A1** bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften **EP 0446982 B1** und **EP 0453 003 B1** bekannten Sulfonylamine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19529905 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19620267 A1** bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19536082 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 19605688 A1** beschriebenen Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19620411 A1** bekannten Kobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Aminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 4416438 A1** beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Kobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung **EP 0272030 A1** beschriebenen Kobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung **EP 0693550 A1** bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift **EP 0392592 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift **EP 0443651 B1** oder den europäischen Patentanmeldungen **EP 0458397 A1**, **EP 0458398 A1**, **EP 0549271 A1**, **EP 0549272 A1**, **EP 0544490 A1** und **EP 0544519 A1** beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19613103 A1** und der internationalen Patentanmeldung **WO 95/27775** bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, eingesetzt.

Enzyme und Enzymstabilisatoren

[0063] Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen 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 Glykosylhydrolasen können durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen 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 Lipase-haltige 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, Pullulasen 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.

[0064] Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

[0065] Zusätzlich zu den mono- und polyfunktionellen Alkoholen können die Mittel weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Außer Calciumsalzen dienen auch Magnesiumsalze als Stabilisatoren. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$).

Vergrauungsinhibitoren

[0066] 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 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.

Optische Aufheller

[0067] Die Mittel können als optische Aufheller 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. Einheitlich weiße Granulate werden erhalten, wenn die Mittel außer den üblichen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise 10^{-6} bis 10^{-3} Gew.-%, vorzugsweise um 10^{-5} Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthalten. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux® (Handelsprodukt der Ciba-Geigy).

Polymere

[0068] Als schmutzabweisende Polymere ("soil repellants") kommen solche Stoffe in Frage, die vorzugsweise Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen enthalten, wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenglycolterephthalat im Bereich von 50 : 50 bis 90 : 10 liegen kann. Das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglycoleinheiten liegt insbesondere im Bereich von 750 bis 5000, d.h., der Ethoxylierungsgrad der Polyethylenglycolgruppenhaltigen Polymere kann ca. 15 bis 100 betragen. Die Polymeren zeichnen sich durch ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis 200.000 aus und können eine Block-, vorzugsweise aber eine Random-Struktur aufweisen.

[0069] Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/Polyethylenglycolterephthalat von etwa 65 : 35 bis etwa 90 : 10, vorzugsweise von etwa 70 : 30 bis 80 : 20. Weiterhin bevorzugt sind solche Polymeren, die verknüpfende Polyethylenglycoleinheiten mit einem Molekulargewicht von 750 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis etwa 3000 und ein Molekulargewicht des Polymeren von etwa 10.000 bis etwa 50.000 aufweisen. Beispiele für handelsübliche Polymere sind die Produkte Milease® T (ICI) oder Repelotex® SRP 3 (Rhône-Poulenc).

Entschäumer

[0070] Als Entschäumer können wachsartige Verbindungen eingesetzt werden. Als "wachsartig" werden solche Verbindungen verstanden, die einen Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck über 25 °C (Raumtemperatur), vorzugsweise über 50 °C und insbesondere über 70 °C aufweisen. Die wachsartigen Entschäumersubstanzen sind in Wasser praktisch nicht löslich, d.h. bei 20 °C weisen sie in 100 g Wasser eine Löslichkeit unter 0,1 Gew.-% auf. Prinzipiell können alle aus dem Stand der Technik bekannten wachsartigen Entschäumersubstanzen enthalten sein. Geeignete wachsartige Verbindungen sind beispielsweise Bisamide, Fettalkohole, Fettsäuren, Carbonsäureester von ein- und mehrwertigen Alkoholen sowie Paraffinwachse oder Mischungen derselben. Alternativ können natürlich auch die für diesen Zweck bekannten Silikonverbindungen eingesetzt werden.

[0071] Geeignete Paraffinwachse stellen im allgemeinen ein komplexes Stoffgemisch ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise seinen Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in **"The Analyst" 87 (1962), 420**, beschrieben, und/oder seinen Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Paraffin durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Dabei sind bei Raumtemperatur vollständig flüssige Paraffine, das heißt solche mit einem Erstarrungspunkt unter 25 °C, erfindungsgemäß nicht brauchbar. Zu den Weichwachsen, die einen Schmelzpunkt im Bereich von 35 bis 50 °C aufweisen, zählen vorzugsweise der Gruppe der Petrolate und deren Hydrierprodukte. Sie setzen sich aus mikrokristallinen Paraffinen und bis zu 70 Gew.-% Öl zusammen, besitzen eine salbenartige bis plastisch feste Konsistenz und stellen bitumenfreie Rückstände aus der Erdölverarbeitung dar. Besonders bevorzugt sind Destillationsrückstände (Petrolatumstock) bestimmter paraffinbasischer und gemischtbasischer Rohöle, die zu Vaseline weiterverarbeitet werden. Vorzugsweise handelt es sich weiterhin um aus Destillationsrückständen paraffin- und gemischtbasischer Rohöle und Zylinderöledestillate mittels Lösungsmittel abgeschiedene bitumenfreie, öltartige bis feste Kohlenwasserstoffe. Sie sind von halbfester, zügiger, klebriger bis plastisch-fester Konsistenz und besitzen Schmelzpunkte zwischen 50 und 70 °C. Diese Petrolate stellen die wichtigste Ausgangsbasis für die Herstellung von Mikrowachsen dar. Weiterhin geeignet sind die aus hochviskosen, paraffinhaltigen Schmieröledestillaten bei der Entparaffinierung abgeschiedenen festen Kohlenwasserstoffen mit Schmelzpunkten zwischen 63 und 79 °C. Bei diesen Petrolaten handelt es sich um Gemische aus mikrokristallinen Wachsen und hochschmelzenden n-Paraffinen. Eingesetzt werden können beispielsweise die aus **EP 0309931 A1** bekannten Paraffinwachsgemische aus beispielsweise 26 Gew.-% bis 49 Gew.-% mikrokristallinem Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 62 °C bis 90 °C, 20 Gew.-% bis 49 Gew.-% Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 42 °C bis 56 °C und 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% Weichparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 35 °C bis 40 °C. Vorzugsweise werden Paraffine bzw. Paraffingemische verwendet, die im Bereich von 30 °C bis 90 °C erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können. Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt dieser Flüssiganteil so niedrig wie möglich und fehlt vorzugsweise ganz. So weisen besonders bevorzugte Paraffinwachsgemische bei 30 °C einen Flüssiganteil von unter 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bei 40 °C einen Flüssiganteil von unter 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bei 60 °C einen Flüssiganteil von 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere von 40 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bei 80 °C einen Flüssiganteil von 80 Gew.-% bis 100 Gew.-%, und bei 90 °C einen Flüssiganteil von 100 Gew.-% auf. Die Temperatur, bei der ein Flüssiganteil von 100 Gew.-% des Paraffinwachses erreicht wird, liegt bei besonders bevorzugten Paraffinwachsgemischen noch unter 85 °C, insbesondere bei 75 °C bis 82 °C. Bei den Paraffinwachsen kann es sich um Petrolatum, mikrokristalline Wachse bzw. hydrierte oder partiell hydrierte Paraffinwachse handeln.

[0072] Geeignete Bisamide als Entschäumer sind solche, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkyldiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Tetramethyldiamin, Pentamethyldiamin, Hexamethyldiamin, p-Phenylendiamin und Toluylendiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethyldiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bismyristylethylendiamin, Bispalmitylethylendiamin, Bisstearylethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethyldiamins.

[0073] Geeignete Carbonsäureester als Entschäumer leiten sich von Carbonsäuren mit 12 bis 28 Kohlenstoffatomen ab. Insbesondere handelt es sich um Ester von Behensäure, Stearinsäure, Hydroxystearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und/oder Laurinsäure. Der Alkoholteil des Carbonsäureesters enthält einen ein- oder mehrwertigen Alkohol mit 1 bis 28 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette. Beispiele von geeigneten Alkoholen sind Behenylalkohol, Arachidylalkohol, Kokosalkohol, 12-Hydroxystearylalkohol, Oleylalkohol und Laurylalkohol sowie Ethylenglykol, Glycerin, Polyvinylalkohol, Saccharose, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbitan und/oder Sorbit. Bevorzugte Ester sind solche von Ethylenglykol, Glycerin und Sorbitan, wobei der Säureteil des Esters insbesondere aus Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure oder Myristinsäure ausgewählt wird. In Frage kommende Ester mehrwer-

tiger Alkohole sind beispielsweise Xylitmonopalmitat, Pentarythritmonostearat, Glycerin-monostearat, Ethylenglykolmonostearat und Sorbitanmonostearat, Sorbitanpalmitat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitandilaurat, Sorbitandistearat, Sorbitandibehenat, Sorbitandioleat sowie gemischte Talgalkylsorbitanmono- und -diester. Brauchbare Glycerinester sind die Mono-, Di- oder Triester von Glycerin und genannten Carbonsäuren, wobei die Mono- oder Diester bevorzugt sind. Glycerinmonostearat, Glycerinmonooleat, Glycerinmonopalmitat, Glycerinmonobehenat und Glycerindistearat sind Beispiele hierfür. Beispiele für geeignete natürliche Ester als Entschäumer sind Bienenwachs, das hauptsächlich aus den Estern $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COO}(\text{CH}_2)_{27}\text{CH}_3$ und $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COO}(\text{CH}_2)_{25}\text{CH}_3$ besteht, und Carnaubawachs, das ein Gemisch von Carnaubasäurealkylestern, oft in Kombination mit geringen Anteilen freier Carnaubasäure, weiteren langkettigen Säuren, hochmolekularen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, ist.

[0074] Geeignete Carbonsäuren als weitere Entschäumerverbindung sind insbesondere Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten bzw. gegebenenfalls gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Bevorzugt sind gesättigte Fettsäuren mit 12 bis 22, insbesondere 18 bis 22 C-Atomen. In gleicher Weise können die entsprechenden Fettalkohole gleicher C-Kettenlänge eingesetzt werden.

[0075] Weiterhin können zusätzlich Dialkylether als Entschäumer enthalten sein. Die Ether können asymmetrisch oder aber symmetrisch aufgebaut sein, d.h. zwei gleiche oder verschiedene Alkylketten, vorzugsweise mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten. Typische Beispiele sind Di-n-octylether, Di-i-octylether und Di-n-stearylether, insbesondere geeignet sind Dialkylether, die einen Schmelzpunkt über 25 °C, insbesondere über 40 °C aufweisen.

[0076] Weitere geeignete Entschäumerverbindungen sind Fettketone, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Zu ihrer Herstellung geht man beispielsweise von Carbonsäuremagnesiumsalzen aus, die bei Temperaturen oberhalb von 300 °C unter Abspaltung von Kohlendioxid und Wasser pyrolysiert werden, beispielsweise gemäß der deutschen Offenlegungsschrift **DE 2553900 OS**. Geeignete Fettketone sind solche, die durch Pyrolyse der Magnesiumsalze von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure hergestellt werden.

[0077] Weitere geeignete Entschäumer sind Fettsäurepolyethylenglykolester, die vorzugsweise durch basisch katalysierte Anlagerung von Ethylenoxid an Fettsäuren erhalten werden. Insbesondere erfolgt die Anlagerung von Ethylenoxid an die Fettsäuren in Gegenwart von Alkanolaminen als Katalysatoren. Der Einsatz von Alkanolaminen, speziell Triethanolamin, führt zu einer äußerst selektiven Ethoxylierung der Fettsäuren, insbesondere dann, wenn es darum geht, niedrig ethoxylierte Verbindungen herzustellen. Innerhalb der Gruppe der Fettsäurepolyethylenglykolester werden solche bevorzugt, die einen Schmelzpunkt über 25 °C, insbesondere über 40 °C aufweisen.

[0078] Innerhalb der Gruppe der wachsartigen Entschäumer werden besonders bevorzugt die beschriebenen Paraffinwachse alleine als wachsartige Entschäumer eingesetzt oder in Mischung mit einem der anderen wachsartigen Entschäumer, wobei der Anteil der Paraffinwachse in der Mischung vorzugsweise über 50 Gew.-% - bezogen auf wachsartige Entschäumermischung - ausmacht. Die Paraffinwachse können bei Bedarf auf Träger aufgebracht sein. Als Trägermaterial sind alle bekannten anorganischen und/oder organischen Trägermaterialien geeignet. Beispiele für typische anorganische Trägermaterialien sind Alkalicarbonat, Alumosilicate, wasserlösliche Schichtsilicate, Alkalisilicate, Alkalisulfate, beispielsweise Natriumsulfat, und Alkaliphosphate. Bei den Alkalisilicaten handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung mit einem Molverhältnis Alkalioxid zu SiO_2 von 1 : 1,5 bis 1 : 3,5. Die Verwendung derartiger Silicate resultiert in besonders guten Korneigenschaften, insbesondere hoher Abriebsstabilität und dennoch hoher Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser. Zu den als Trägermaterial bezeichneten Alumosilicaten gehören insbesondere die Zeolithe, beispielsweise Zeolith NaA und NaX. Zu den als wasserlöslichen Schichtsilicaten bezeichneten Verbindungen gehören beispielsweise amorphes oder kristallines Wasserglas. Weiterhin können Silicate Verwendung finden, welche unter der Bezeichnung Aerosil® oder Sipernat® im Handel sind. Als organische Trägermaterialien kommen zum Beispiel filmbildende Polymere, beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Poly-(meth)acrylate, Polycarboxylate, Cellulosederivate und Stärke in Frage. Brauchbare Celluloseether sind insbesondere Alkalicarboxymethylcellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und sogenannte Cellulosemischether, wie zum Beispiel Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, sowie deren Mischungen. Besonders geeignete Mischungen sind aus Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose zusammengesetzt, wobei die Carboxymethylcellulose üblicherweise einen Substitutionsgrad von 0,5 bis 0,8 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit und die Methylcellulose einen Substitutionsgrad von 1,2 bis 2 Methylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit aufweist. Die Gemische enthalten vorzugsweise Alkalicarboxymethylcellulose und nichtionischen Celluloseether in Gewichtsverhältnissen von 80 : 20 bis 40 : 60, insbesondere von 75 : 25 bis 50 : 50. Als Träger ist auch native Stärke geeignet, die aus Amylose und Amylopectin aufgebaut ist. Als native Stärke wird Stärke bezeichnet, wie sie als Extrakt aus natürlichen Quellen zugänglich ist, beispielsweise aus Reis, Kartoffeln, Mais und Weizen. Native Stärke ist ein handelsübliches Produkt und damit leicht zugänglich. Als Trägermaterialien können einzeln oder mehrere der vorstehend genannten Verbindungen eingesetzt werden, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Alkalicarbonat, Alkalisulfate, Alkaliphosphate, Zeolithe, wasserlösliche Schichtsilicate, Alkalisilicate, Polycarboxylate, Celluloseether,

Polyacrylat/Polymethacrylat und Stärke. Besonders geeignet sind Mischungen von Alkalicarbonaten, insbesondere Natriumcarbonat, Alkalisilicaten, insbesondere Natriumsilicat, Alkalisulfaten, insbesondere Natriumsulfat und Zeolithen.

[0079] Geeignete Silicone sind übliche Organopolysiloxane, die einen Gehalt an feinteiliger Kieselsäure, die wiederum auch silaniert sein kann, aufweisen können. Derartige Organopolysiloxane sind beispielsweise in der Europäischen Patentanmeldung **EP 0496510 A1** beschrieben. Besonders bevorzugt sind Polydiorganosiloxane und insbesondere Polydimethylsiloxane, die aus dem Stand der Technik bekannt sind. Geeignete Polydiorganosiloxane weisen eine nahezu lineare Kette auf und weisen einen Oligomerisierungsgrad von 40 bis 1500 auf. Beispiele für geeignete Substituenten sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isobutyl, tert. Butyl und Phenyl. Weiterhin geeignet sind amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Simethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. In der Regel enthalten die Silicone im allgemeinen und die Polydiorganosiloxane im besonderen feinteilige Kieselsäure, die auch silaniert sein kann. Insbesondere geeignet sind im Sinne der vorliegenden Erfindung kieselsäurehaltige Dimethylpolysiloxane. Vorteilhafterweise haben die Polydiorganosiloxane eine Viskosität nach Brookfield bei 25 °C (Spindel 1, 10 Upm) im Bereich von 5000 mPas bis 30 000 mPas, insbesondere von 15 000 bis 25 000 mPas. Vorzugsweise werden die Silicone in Form ihrer wäßrigen Emulsionen eingesetzt. In der Regel gibt man das Silicon zu vorgelegtem Wasser unter Rühren. Falls gewünscht kann man zur Erhöhung der Viskosität der wäßrigen Siliconemulsionen Verdickungsmittel, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, zugeben. Diese können anorganischer und/oder organischer Natur sein, besonders bevorzugt werden nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose, Ethylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylhydroxybutylcellulose sowie anionische Carboxycellulose-Typen wie das Carboxymethylcellulose-Natriumsalz (Abkürzung CMC). Insbesondere geeignete Verdicker sind Mischungen von CMC zu nicht-ionischen Celluloseethern im Gewichtsverhältnis 80 : 20 bis 40 : 60, insbesondere 75 : 25 bis 60 : 40. In der Regel und besonders bei Zugabe der beschriebenen Verdickermischungen empfehlen sich Einsatzkonzentrationen von circa 0,5 bis 10, insbesondere von 2,0 bis 6 Gew.-% - berechnet als Verdickermischung und bezogen auf wäßrige Siliconemulsion. Die Gehalt an Siliconen der beschriebenen Art in den wäßrigen Emulsionen liegt vorteilhafterweise im Bereich von 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 40 Gew.-% - berechnet als Silicone und bezogen auf wäßrige Siliconemulsion. Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung erhalten die wäßrigen Siliconlösungen als Verdicker Stärke, die aus natürlichen Quellen zugänglich ist, beispielsweise aus Reis, Kartoffeln, Mais und Weizen. Die Stärke ist vorteilhafterweise in Mengen von 0,1 bis zu 50 Gew.-% - bezogen auf Silicon-Emulsion - enthalten und insbesondere in Mischung mit den schon beschriebenen Verdickermischungen aus Natrium-Carboxymethylcellulose und einem nichtionischen Celluloseether in den schon genannten Mengen. Zur Herstellung der wäßrigen Siliconemulsionen geht man zweckmäßigerweise so vor, daß man die gegebenenfalls vorhandenen Verdickungsmittel in Wasser vorquellen läßt, bevor die Zugabe der Silicone erfolgt. Das Einarbeiten der Silicone erfolgt zweckmäßigerweise mit Hilfe wirksamer Rühr- und Mischungs- vorrichtungen.

Sprengmittel

[0080] Die festen Zubereitungen können des weiteren Spreng- oder Desintegrationsmittel enthalten. Hierunter sind Stoffe zu verstehen, die den Formkörpern zugegeben werden, um deren Zerfall beim Inkontaktbringen mit Wasser zu beschleunigen. Übersichten hierzu finden sich z.B. in **J.Pharm.Sci. 61 (1972)**, **Römpp Chemilexikon, 9. Auflage, Band 6, S. 4440** sowie und **Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6. Auflage, 1987, S. 182-184)**. Diese Stoffe vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie gegebenenfalls quervernetztes Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate. Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxylgruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulosederivate

einsetzen. In die Gruppe der Cellulosederivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Sprengmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist. Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind. Die Sprengmittel können im Formkörper makroskopisch betrachtet homogen verteilt vorliegen, mikroskopisch gesehen bilden sie jedoch herstellungsbedingt Zonen erhöhter Konzentration. Sprengmittel, die im Sinne der Erfindung zugegen sein können, wie z.B. Kollidon, Alginsäure und deren Alkalisalze, amorphe oder auch teilweise kristalline Schichtsilicate (Bentonite), Polyacrylate, Polyethylenglycole sind beispielsweise den Druckschriften **WO 98/40462** (Rettenmaier), **WO 98/55583** und **WO 98/55590** (Unilever) und **WO 98/40463**, **DE 19709991** und **DE 19710254** (Henkel) zu entnehmen. Auf die Lehre dieser Schriften wird ausdrücklich Bezug genommen. Die Formkörper können die Sprengmittel in Mengen von 0,1 bis 25, vorzugsweise 1 bis 20 und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% - bezogen auf die Formkörper enthalten.

Duftstoffe

[0081] Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcyclopentylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0082] Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, welche die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Anorganische Salze

[0083] Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silicate, normale Wassergläser, welche keine herausragenden Buildereigenschaften aufweisen, oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und/oder amorphes Alkalisilicat, vor allem Natriumsilicat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 1 bis 1 : 4,5, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 3,5, eingesetzt. Der Gehalt an Natriumcarbonat in den Endzubereitungen beträgt dabei vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 2 und 35 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilicat (ohne besondere Buildereigenschaften) beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 1 und 8 Gew.-%. Als Füll- bzw. Stellmittel kann ferner beispielsweise Natriumsulfat in Mengen von 0 bis 10, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%-bezogen auf Mittel - enthalten sein.

Beispiele

[0084] Vorbereitung:

Herstellung der Rezepturen in Pulverform erfolgt durch Verbringen der Flüssigkeiten (Fettalkohol/ Alkyl-und/oder

Alkenyloligoglycosid) in einem Lößigemischer auf feste Buildersubstanzen. TAED und Perborat werden allerdings erst nach Verbringen der Flüssigkeiten untergemischt.

Der Mischansatz wird über einen Probenteiler auf Probemengen von 75g geteilt. (75g entsprechen der Dosierung für einen Waschzyklus)

[0085] Zur Bestimmung der Waschleistung werden Testgewebe der Wäschereiforschung Krefeld (WFK) in Krefeld mit verschiedenen Anschmutzungen eingesetzt (Tabelle 1). Je 2 Testgewebe werden auf einem Frotteetuch befestigt

Tabelle 1:

	Anschmutzungen / Gewebe
waschbar	
wfk 10 D	wfk-Schmutz/Hautfett auf Baumwolle
wfk 20 D	wfk-Schmutz/Hautfett auf Polyester/Baumwolle
wfk 30 D	wfk-Schmutz/Hautfett auf Polyester
wfk 10 C	wfk-Schmutz/Wollfett auf Baumwolle
wfk 20 C	wfk-Schmutz/Wollfett auf Polyester/Baumwolle
WFK 30 C	wfk-Schmutz/Wollfett auf Polyester
Kosmetik	
wfk 10 LS	Lippenstift /15,5 g/m ² auf Baumwolle
wfk 20 LS	Lippenstift /15,5 g/m ² auf Polyester/Baumwolle
wfk 10 MU	Make-up auf Baumwolle
wfk 20 MU	Make-up auf Polyester/Baumwolle

Testbedingungen:

[0086] Die Testgewebe und 3,5 kg saubere Begleitwäsche werden mit einer Miele W 918 im Buntwaschprogramm bei 30 und 60°C, und einer Dosierung von 75 g/ Pulver pro Waschzyklus gewaschen. Durch Zudosieren von Wasser (Wasserhärte 16°d) über eine Wasseruhr zur automatisch in die Maschine gepumpte Wassermenge, wurde auf eine Gesamtwassermenge von 17 l eingestellt.

Das Waschergebnis der erfindungsgemäßen Waschmittel wurde anhand einer 3-fach-Bestimmung in verschiedenen Maschine des gleichen Typs ermittelt.

Auswertung:

[0087] Nach durchlaufenem Waschzyklus werden die Prüflinge vom Trägertuch gelöst und gemangelt. Die Remission des Gewebes wird mit einem Minolta Cromameter im Y xy Modus gemessen. Pro Zyklus und Gewebe wurden so zunächst zwei Meßwerte generiert (Lappen 1+2) der resultierende Mittelwert entspricht dem Ergebnis einer

Einfachbestimmung. Drei dieser Einfachbestimmungen wurden zum Endergebnis gemittelt (siehe Tabelle 3).
In der folgenden Tabelle 2 sind die Rezepturen von zwei Vergleichsversuchen (V1 und V2) einer erfindungsgemäßen Rezeptur (B) gegenübergestellt. Alle Angaben sind als Gew.% zu verstehen und sind als Aktivsubstanz berechnet.

Tabelle 2:

Rezeptur	V 1	V 2	B
Dehydol LT 7	7,5	7,5	7,5
Glucopon 600 CS UP*	10	-	-
Glucopon 50 G**	-	10	-
APG FA haltig***	-	-	5,6
Fettalkoholgehalt APG	-	-	0,6
STPP	33	33	33
Soda	20	20	20
CMC	2	2	2
Na-Perborat 4 Wasser	18	18	18
TAED	3	3	3
Na-Sulfat	zu 100	zu 100	zu 100

*: 50% ige wässrige Lsg von APG 1214

** : 50% iges APG-Granulat (Sulfat, Wasser-Glas zu 100%)

***: 88% iges wasserfreies APG mit 12 % FA 12/14

Tabelle 3:

Waschergebnis 60°C % Remission						Waschergebnis 30°C % Remission				
	V1	V2	B	Δ^*	Δ^+	V1	V2	B	Δ^*	Δ^+
WFK 20 C	81,8	81,6	82,6	1,0	1,2	51,7	52,1	56,5	9,3	8,4
WFK 30 C	72,5	72,9	74,3	2,5	1,9	62,0	64,0	68,4	10,3	6,9
WFK 10 D	81,0	80,9	82,1	1,4	1,5	75,0	71,7	75,6	0,8	5,4
WFK 20 D	84,9	84,7	84,6	-	-	81,5	82,0	83,4	2,3	1,7
WFK 30 D	80,3	79,5	80,1	-	-	76,6	76,9	78,9	3,0	2,6
WFK 10 LS	83,9	84,4	85,0	1,3	0,7	65,4	64,1	72,4	10,7	12,9
WFK 20 LS	84,5	84,4	84,7	-	-	69,7	70,6	78,4	12,5	11,0
WFK 10 MU	83,5	83,2	83,0	-	-	78,2	75,9	78,5	0,4	3,4
WFK 20 MU	84,3	84,1	84,1	-	-	81,9	81,5	83,3	1,7	1,8

Δ^* : Verbesserung der Waschleistung (Remission V1 zu B) in %

Δ^+ : Verbesserung der Waschleistung (Remission V2 zu B) in %

[0088] Der Vergleich der Waschergebnisse zeigt, dass der Einsatz der erfindungsgemäßen Tensidsysteme (B) eine verbesserte Waschleistung ergibt. Bevorzugt ist der Einsatz dieser Tensidsysteme in Wasch- und Reinigungsmittel bei einer Einstztemperatur von 30°C. Es ergeben sich Verbesserungen in der Waschleistung von bis zu 12,9%. Besonders vorteilhaft wirken die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel zur Entfernung von Schmutz/Hautfett und Wollfett aus Baumwolle- und Polyester- und der Mischgewebe. Eine deutliche Verbesserung der Waschleistung zeigt sich z.B. bei Anschmutzungen durch Lippenstift bei Waschttemperaturen von 30°.

Patentansprüche

1. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend ein Tensidsystem, wobei dieses Tensidsystem aufgebaut ist aus mindestens zwei Komponenten

- a. Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside und
b. Fettalkohol,

dadurch gekennzeichnet, dass Komponente b in Mengen von 5 bis 35 Gew.% - bezogen auf Aktivsubstanz Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside — enthalten ist.

2. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside der Formel (I),



wobei R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, enthalten sind.

3. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** Fettalkohol der Formel (II) enthalten ist,

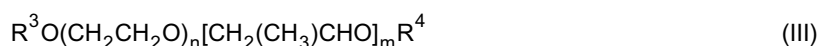


wobei R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

4. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** Fettalkohole der Formel (II) und/oder Fettalkohole mit von R^1 verschiedenen Alkyl- und/oder Alkenylresten (R^2) enthalten sind.

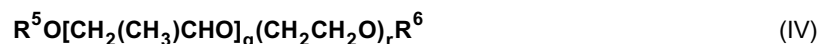
5. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischung aus den Komponenten a und b maximal 2 Gew.% Wasser enthält.

6. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** Fettalkohol-polyethylenglykol/polypropylenglykolethers der Formel (III),



wobei R^3 für einen Alkyl- und/oder Alkylenrest mit 8 bis 22 C-Atomen, R^4 für H oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, n für eine Zahl von 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 30, insbesondere 1 bis 15, und m für 0 oder eine Zahl von 1 bis 10 steht, und/oder ein

Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether der Formel (IV),



wobei R^5 für einen Alkyl- und/oder Alkylenrest mit 8 bis 22 C-Atomen, R^6 für H oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, q für eine Zahl von 1 bis 5 und r für eine Zahl von 0 bis 15 steht, enthalten sind.

7. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** weitere Alkohole und/oder Alkylenoxiden, vorzugsweise Ethanol, n-Butanol, n-Propanol, iso-Propanol sowie Mono-, Oligo- und Poly-Glycole auf Basis von Ethylen-, Propylen-, Butylen-, insbesondere 1,2-Propandiol und 1,3-Propandiol, und deren Methyl-, Ethyl und Butylethern, enthalten sind.

8. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** weitere nichtio-

nische Tenside enthalten sind, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden (unterschiedlich von den erfindungsgemäßen), weiteren alkoxylierten Alkanolen, Hydroxymischethern, Fettsäureniedrigalkylester und Aminoxiden

- 5 9. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass anionische Tenside** enthalten sind, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkyl-und/oder Alkenylsulfaten, Alkylethersulfaten, Alkylbenzolsulfonate, Seifen, Monoglycerid(ether)sulfate und Alkansulfonaten.
- 10 10. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass kationische, amphotere bzw. zitterionische Tenside** enthalten sind, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Esterquats, Alkylbetainen, Amidoaminbetainen und Imidazoliniumbetainen.
- 15 11. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend 0,5 bis 25 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.%, insbesondere 2 bis 10 Gew.% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside — bezogen auf Aktivsubstanz der Formulierung.
- 20 12. Verwendung der Mischung der Komponenten a und b in Wasch- und Reinigungsmitteln nach einem der Ansprüche 1 bis 11, zur Steigerung der Waschleistung bei niedrigen Temperaturen, vorzugsweise bei 30 bis 40°C.
13. Verwendung der Mischung der Komponenten a und b nach einem der Ansprüche 1 bis 11 in Wasch- und Reinigungsmitteln in Form von Tabletten, Pulvern, Flüssigkeiten und Gelen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 12 1509

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X A	US 5 670 471 A (LECOUCU-MICHEL NELLY ET AL) 23. September 1997 (1997-09-23) * Beispiele 1,13 *	1-3,9, 11,13 4,8,10	C11D1/825 //C11D1/66, C11D1:68
X A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 04, 30. April 1997 (1997-04-30) & JP 08 319496 A (NEW JAPAN CHEM CO LTD), 3. Dezember 1996 (1996-12-03) * Zusammenfassung *	1-3,13 4	
X A	"VERDICKUNGSMITTEL FUER ALKYLGLUCOSIDHALTIGE TENSIDFORMULIERUNGEN" RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB, Nr. 395, 1. März 1997 (1997-03-01), Seiten 189-190, XP000698580 ISSN: 0374-4353 * Beispiel 1 *	1-4,9,13 5,8,10	
X A	WO 97 32967 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 12. September 1997 (1997-09-12) * Seite 16, Zeile 17 - Zeile 21; Ansprüche 1,2; Beispiele 1A,1C,1D *	1-4,11, 13 6-9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C11D
X	EP 0 491 532 A (UNILEVER PLC; UNILEVER NV (NL)) 24. Juni 1992 (1992-06-24) * Zusammenfassung; Beispiel 1 *	1,2,4, 11-13	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, Bd. 114, Nr. 4, 28. Januar 1991 (1991-01-28), XP000213191 ISSN: 0009-2258 & JP 02 206695 A (KAO CORPORATION) 16. August 1990 (1990-08-16)	1,2,4, 11,13	
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 8. Januar 2002	Prüfer Saunders, T
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (Pd4C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 12 1509

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	WO 98 39408 A (HENKEL KGAA) 11. September 1998 (1998-09-11)	11	
A	* Beispiel 2 *	1-4,9,13	
P,X	WO 01 30792 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 3. Mai 2001 (2001-05-03) * Seite 6, Absatz 2; Beispiel 1 *	1-3,11,13	
E	WO 01 81529 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 1. November 2001 (2001-11-01) * Ansprüche 1-3; Beispiel 1 *	1-3,13	
D,A	WO 94 28006 A (HENKEL KGAA) 8. Dezember 1994 (1994-12-08) * Seite 9, Absatz 3; Tabelle 1 *	1-4,11,13	
D,A	EP 0 301 298 A (HENKEL KGAA) 1. Februar 1989 (1989-02-01) * Beispiel 1 *	1-4,13	
A	WO 98 40460 A (HENKEL KGAA) 17. September 1998 (1998-09-17) * Seite 7, Absatz 1; Anspruch 1 *	1,2,5,11,13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 8. Januar 2002	Prüfer Saunders, T
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503.03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 12 1509

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-01-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5670471	A	23-09-1997	FR 2712595 A1	24-05-1995
			DE 69418477 D1	17-06-1999
			DE 69418477 T2	28-10-1999
			EP 0729382 A1	04-09-1996
			ES 2132596 T3	16-08-1999
			WO 9513863 A1	26-05-1995
			JP 9505843 T	10-06-1997
JP 08319496	A	03-12-1996	KEINE	
WO 9732967	A	12-09-1997	US 5707957 A	13-01-1998
			AU 2206097 A	22-09-1997
			WO 9732967 A1	12-09-1997
EP 0491532	A	24-06-1992	CA 2057394 A1	19-06-1992
			EP 0491532 A1	24-06-1992
			JP 4300999 A	23-10-1992
WO 9839408	A	11-09-1998	DE 19708605 A1	10-09-1998
			AT 202379 T	15-07-2001
			DE 59800891 D1	26-07-2001
			DK 966519 T3	15-10-2001
			WO 9839408 A1	11-09-1998
			EP 0966519 A1	29-12-1999
			ES 2160411 T3	01-11-2001
			HU 0002150 A2	28-10-2000
			NO 994253 A	02-09-1999
			PL 335281 A1	10-04-2000
			SK 119899 A3	16-05-2000
WO 0130792	A	03-05-2001	DE 19951598 A1	03-05-2001
			WO 0130792 A1	03-05-2001
WO 0181529	A	01-11-2001	DE 10019405 A1	25-10-2001
			WO 0181529 A1	01-11-2001
WO 9428006	A	08-12-1994	DE 4317089 A1	24-11-1994
			DE 59403739 D1	18-09-1997
			WO 9428006 A1	08-12-1994
			EP 0699206 A1	06-03-1996
			ES 2105719 T3	16-10-1997
			JP 8510169 T	29-10-1996
			US 5631357 A	20-05-1997
EP 0301298	A	01-02-1989	DE 3723826 A1	26-01-1989
			BR 8803599 A	08-02-1989

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 12 1509

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-01-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0301298 A		CA 1332168 A1	27-09-1994
		CN 1030763 A	01-02-1989
		DE 3879307 D1	22-04-1993
		EP 0301298 A1	01-02-1989
		JP 1047796 A	22-02-1989
		US 5374716 A	20-12-1994
WO 9840460 A	17-09-1998	DE 19710153 C1	12-02-1998
		AU 719860 B2	18-05-2000
		AU 6825998 A	29-09-1998
		BR 9808582 A	30-05-2000
		WO 9840460 A1	17-09-1998
		EP 0966516 A1	29-12-1999
		PL 335282 A1	10-04-2000

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82