



(11) **EP 1 440 141 B2**

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

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
14.05.2014 Patentblatt 2014/20

(51) Int Cl.:
C11D 17/06 ^(2006.01) **C11D 3/10** ^(2006.01)
C11D 3/20 ^(2006.01) **C11D 1/83** ^(2006.01)

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
01.08.2007 Patentblatt 2007/31

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2002/011726

(21) Anmeldenummer: **02785254.0**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2003/038028 (08.05.2003 Gazette 2003/19)

(22) Anmeldetag: **19.10.2002**

(54) **IM WESENTLICHEN SEDIMENTFREI DISPERGIERBARES WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL**
DETERGENT OR CLEANSER THAT CAN BE DISPERSED IN AN ESSENTIALLY SEDIMENT-FREE
MANNER

DETERGENT OU NETTOYANT DISPERSIBLE SENSIBLEMENT EXEMPT DE SEDIMENTS

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**

(30) Priorität: **30.10.2001 DE 10153551**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.07.2004 Patentblatt 2004/31

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **GLÜSEN, Birgit**
40589 Düsseldorf (DE)
• **LIPHARD, Maria**
45279 Essen (DE)

- **KRAUS, Ingrid**
40229 Düsseldorf (DE)
- **PEGELOW, Ulrich**
40597 Düsseldorf (DE)
- **ARTIGA GONZALEZ, René-Andres**
40589 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 512 371 WO-A-00/18859
WO-A-00/18870 WO-A-00/18873
WO-A-00/39261 WO-A-98/20105
DE-A- 2 240 309 US-A- 3 761 415

- **W. BROWN: 'The Principles of Laundering', 1955,**
HEYWOOD & COMPANY LTD., LONDON Seiten
44 - 49

EP 1 440 141 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung beschäftigt sich mit einem teilchenförmigen, Aluminosilicat-, Silicat- und Phosphat-freien Wasch- oder Reinigungsmittel, dessen wäßrige Dispersion einen milden pH-Wert besitzt und das im wesentlichen sedimentfrei in Leitungswasser dispergiert werden kann. Die Erfindung beschäftigt sich außerdem mit der Verwendung dieses Mittels zum Waschen von Textilien, insbesondere von empfindlichen Textilien.

[0002] Die Hersteller von Wasch- oder Reinigungsmitteln investieren sehr viel Zeit und Arbeit in die Weiterentwicklung und Weiterverbesserung ihre Produkte, um den Verbraucherwünschen noch besser gerecht zu werden. Beispiele für Felder, auf denen aktuell an Fortschritten gearbeitet wird, sind die Verbesserung der Waschleistung, die Einfachheit der Handhabung, das Lösungs- und Einspülverhalten, sowie das Ablagerungsverhalten. Dabei spielt die Optimierung der Waschmittelinhaltsstoffe, insbesondere der Builder oder Buildersysteme und der Tenside oder Tensidsysteme, sowie die Optimierung ihrer Formulierungen eine entscheidende Rolle.

[0003] Builder oder Buildersysteme erfüllen in Wasch- oder Reinigungsmitteln eine Vielzahl von Aufgaben, die sich mit der ständigen Veränderung der Zusammensetzung, der Angebotsform und der Herstellung von Waschmitteln in den letzten Jahren und Jahrzehnten ebenfalls beträchtlich änderten. Moderne Waschmittel enthalten heute ca. 30 bis 60 Gew.-% Buildersubstanzen. Diese gehören damit zu den wichtigsten Stoffklassen für den Aufbau von Wasch- und Reinigungsmitteln.

[0004] Wegen der hier angedeuteten Vielfalt und Evolution der Waschmittelsysteme sind die Aufgaben der Builder vielgestaltig und weder vollständig noch quantitativ definiert. Die Hauptanforderungen sind jedoch gut beschrieben. Zu nennen sind hier vor allem die Wasserenthärtung, die Verstärkung der Waschwirkung, eine Vergrauungsinhibierung und die Schmutzdispergierung. Builder sollen zu der für den Waschprozeß notwendigen Alkalität beitragen, ein hohes Aufnahmevermögen für Tenside zeigen, die Wirksamkeit der Tenside verbessern, positive Beiträge zu den Eigenschaften der Feststoffprodukte beispielsweise in Pulverform liefern, und damit strukturbildend wirken oder auch die Staubproblematik senken. Diese unterschiedlichen Anforderungen lassen sich normalerweise nicht mit nur einer Builderkomponente allein erfüllen, so daß im Regelfall auf ein System von Buildern und Co-Buildern zurückgegriffen werden muß.

[0005] Aus ökologischen Gründen sind Phosphor und/oder Stickstoff enthaltende Builder als Waschmittelkomponenten in die Kritik geraten. In großem Umfange hat sich heute insbesondere in Textilwaschmittelformulierungen das dreidimensional vernetzte, wasserunlösliche Natriumaluminosilicat Zeolith NaA durchgesetzt. In beträchtlichem Ausmaß, insbesondere im Rahmen der Textilwaschmittel, wird hier allerdings die Mitverwendung sogenannter Co-Builder erforderlich, insbesondere um unerwünschten Inkrustationen entgegenzuwirken. In großem Umfange werden heute zusammen mit Zeolith NaA polymere Polycarboxylate, insbesondere Copolymere auf Basis von Acrylsäure und Maleinsäure mit Molmassen im Bereich 20000-100000 g/mol, gemeinsam mit Soda zu diesem Zweck eingesetzt.

[0006] Einer der größten Nachteile bei der Verwendung von Aluminosilicaten wie Zeolith NaA in Wasch- oder Reinigungsmitteln ist ihre Unlöslichkeit. Diese führt unter ungünstigen Umständen dazu, daß beim maschinellen Waschen mit aluminosilicathaltigen Wasch- oder Reinigungsmitteln das Aluminosilicat im Spülwaschgang nicht vollständig ausgespült wird und sich auf dem Waschgut in Form weißer Punkte oder Flecken, sog. Rückstände, ablagert. Diese Problematik hat sich mit dem gegenwärtigen Trend zu Waschmaschinen, die aus ökologischen Gründen pro Waschvorgang mit immer weniger Wasser betrieben und immer voller beladen werden, noch verstärkt.

[0007] Schon sehr früh wurde nach möglichen Ersatzstoffen für die Aluminosilicate gesucht. Zeitgleich mit der Entwicklung des wasserunlöslichen Zeolith NaA als Builder wurde in diesem Zusammenhang vorgeschlagen, ausgewählte wasserlösliche amorphe Natriumsilicate als Buildersubstanzen in Wasch- oder Reinigungsmitteln einzusetzen. Verwiesen wird beispielsweise auf die US-Patentschriften 3,912,649 (J. M. Huber Corp.), 3,956,467 (O. L. Bertorelli), 3,971,727 (J. M. Huber Corp.), und 3,879,527 (J. M. Huber Corp.). Darin werden amorphe Natriumsilicatverbindungen als Buildersubstanzen beschrieben, die durch Sprühtrocknung wäßriger Wasserglaslösungen, anschließendes Mahlen und nachfolgendes Verdichten und Abrunden unter zusätzlichem Wasserentzug des Mahigutes hergestellt werden. Gemäß der EP-A-0 444 415 (Hoechst) werden Waschmittel mit 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Tensids, 0,5 bis 60 Gew.-% eines Gerüststoffes sowie üblichen Waschhilfsstoffen vorgeschlagen, wobei das Kennzeichen darin liegt, daß als Gerüststoff ein amorphes wasserarmes Natriumdisilicat mit einem Wassergehalt von 0,3 bis 6 Gew.-% eingesetzt wird.

[0008] In der deutschen Offenlegungsschrift DE-A-22 40 309 (Unilever) wird ein zeolithfreies Mittel beschrieben, welches 5 bis 40 Gew.-% Tensid, 30 bis 70 Gew.-% Alkalicarbonat, 1 bis 30 Gew.-% Komplexbilder, bevorzugt Citrat, sowie 0,05 bis 15 Gew.-% eines Ablagerungsverhinderers für Calciumcarbonat enthält. Bei diesem Ablagerungsverhinderer handelt es sich entweder um ein Phosphat, eine Phosphonsäure oder ein polymeres Carboxylat.

[0009] In der internationalen Anmeldung WO-A-96117045 (Henkel) werden Wasch- oder Reinigungsmittel mit Schüttgewichten oberhalb 600 g/l beschrieben, welche ein Tensidsystem und ein Buildersystem enthalten, in dem Zeolith ganz oder teilweise durch Natriumcarbonat und amorphes Silicat ersetzt ist, ohne daß es dadurch zu Schwierigkeiten aus anwendungs- oder verfahrenstechnischer Sicht kommt, selbst bei der Herstellung dieser Mittel durch Extrusion. Dies wurde dadurch erreicht, daß bei einer Beschränkung des Gehalts an Zeolith (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) auf im Mittel kleiner 19 Gew.-% der Gehalt aus der Summe an Natriumcarbonat und amorphem Natriumsilicat (jeweils

bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) 10 bis 40 Gew.-% beträgt, wobei das Gewichtsverhältnis Natriumcarbonat zu Natriumsilicat im Bereich von 5:1 bis 1:10 liegt und das eingesetzte Natriumcarbonat mindestens teilweise in Form eines Granulats vorliegt.

[0010] In der internationalen Anmeldung WO-A-98/20105 (Procter&Gamble) wird ein phosphat- und aluminosilicat-freies Mittel vorgestellt, das neben Tensiden und Polyethylenglycol ein Buildersystem auf Basis von Carbonat, Sulfat, Silicat und Polycarboxylat enthält. Vorteile dieses Mittels sind der Preis und das Umweltverhalten des Buildersystems. Bevorzugte Ausführungsformen weisen ein Verhältnis Natriumcarbonat zu Natriumsulfat von 1:1 bis 1:3 auf.

[0011] Aus der internationalen Anmeldung WO-A-00/39261 (Henkel) ist ein zeolithfreies Buildersystem bekannt, das aus Alkalisilicat, Alkalicarbonat, polymeren Polycarboxylat mit einer Molmasse kleiner als 10000 g/mol, Phosphonat und einer sauren Komponente besteht. Dieses lösliche Buildersystem wird niedrig dosiert, d.h. weniger als 40 Gew.-% des Waschmittels werden von diesem Buildersystem beansprucht und das Alkaliprodukt dieses Mittels liegt in dem Bereich von 7,0 bis 11,4. Im Vergleich zu einem zeolithhaltigen Buildersystem weist dieses lösliche Buildersystem Vorteile insbesondere im Rückstandsverhalten auf.

[0012] Nun hat sich jedoch gezeigt, daß selbst der vollständige Verzicht auf die unlöslichen Aluminosilicate das Problem der Ablagerungen nicht löst. Es wurde sogar gefunden, daß selbst bei sich rückstandsfrei lösenden, aluminosilicatsfreien Wasch- oder Reinigungsmitteln unter ungünstigen Umständen Ablagerungen auftreten können. Als Verursacher dieser Ablagerungen wurden die eingesetzten Silicate angesehen. Diese besitzen die ungünstige Eigenschaft, im alkalischen, wäßrigen Medium, insbesondere unter erhöhten Temperaturen, teilweise zu hydrolysieren und sich in Form von Kieselensäure abzuscheiden. Als Folge dieser Erkenntnis wird gegenwärtig an der Entwicklung von Wasch- oder Reinigungsmitteln der nächsten Generation gearbeitet, die nicht nur phosphat- und aluminosilicatsfrei sind, sondern bei denen auch der Gehalt an Silicaten, bzw. an bestimmten Silicaten, eingeschränkt wird.

[0013] In der internationalen Anmeldung WO-A-00/18859 (Procter & Gamble) wird beispielsweise der Gehalt an amorphem Alkalisilicat eingeschränkt. Es wird ein phosphatfreies Wasch- oder Reinigungsmittel beschrieben, das eine verbesserte Löslichkeit und eine verbesserte Waschleistung aufweist. Das Mittel enthält ein spezielles Buildersystem und ein spezielles Tensidsystem. Das Buildersystem besteht aus mindestens zwei Buildern, von denen einer teilweise oder gänzlich wasserlöslich ist und 60 bis 100 Gew.-% des Buildersystems ausmacht, bevorzugt kristallines Alkalisilicat mit Schichtstruktur. Ein weiterer Builder ist wasserunlöslich und macht 0 bis 40 Gew.-% des Buildersystems aus. Insgesamt sollen weniger als 9 Gew.-% Aluminosilicat, bevorzugt überhaupt kein Aluminosilicat, und weniger als 5 Gew.-% amorphes Alkalisilicat in dem Mittel enthalten sein. Das Tensidsystem umfaßt ein oder mehr Tenside, bevorzugt ein anionisches Alkylsulfat und ein anionisches Sulfonat oder Mischungen daraus, wobei eines der Tenside mit einem der teilweise oder gänzlich wasserlöslichen Buildern innig vermischt als teilchenförmige Komponente vorliegt. Die in dieser Anmeldung in den Beispielen offenbarten Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten jedoch weiterhin größere Mengen an Silicaten, nämlich an kristallinen Schichtsilicaten und /oder Buildermengen oberhalb von 35 Gew.-% und/oder Tensidmengen oberhalb von 25 Gew.-% und/oder kein Tensidsystem aus wenigstens einem Aniontensid und wenigstens einem Nio-

tensid.

[0014] Nun ist die Weglassung bestimmter Inhaltsstoffe aus Wasch- oder Reinigungsmitteln nicht unproblematisch, vor allem wenn es sich um strukturgebende Inhaltsstoffe wie Silicate und Aluminosilicate handelt. Ohne die strukturelle Unterstützung von Silicaten und Aluminosilicaten tendieren die Tenside dazu, aus der chemischen Matrix auszuölen, was die industrielle Handhabung und Verarbeitung von Wasch- oder Reinigungsmitteln erschwert. Das Ausölen der Tenside führt außerdem zu unansehnlichen Flecken auf der Verpackung des Wasch- oder Reinigungsmittels, was das Produkt für den Verbraucher weniger attraktiv macht. Außerdem besitzen die Teilchen von Wasch- oder Reinigungsmitteln mit Ausöl-Problemen die Neigung zu verklumpen, was deren Benutzung für den Verbraucher schwieriger und unbequemer macht. Diese Probleme verschlimmern sich sowohl bei erhöhten Temperaturen und Luftfeuchtigkeiten, als auch bei längeren Lagerungszeiten. Darüber hinaus haben Wasch- oder Reinigungsmittel ohne Silicate und Aluminosilicate schlechtere Leistungsprofile, weil die Teilchen weniger Tensid aufnehmen können; dazu kommen noch die schädlichen Einflüsse der Wasserhärte auf die Waschleistung unter den typischen Waschbedingungen im privaten Bereich.

[0015] Dies alles zeigt, daß bei der Einführung neuer Builder oder eines neuen Buildersystems, bei dem auf bewährte Builderkomponenten verzichtet wurde, die Tenside oder das Tensidsystem normalerweise an das neue Buildersystem angepaßt werden muß. Die Anforderungen, die an ein geeignetes Tensid oder Tensidsystem in einem modernen Wasch- oder Reinigungsmittel gestellt werden, sind ebenso vielgestaltig wie die an den Builder oder das Buildersystem. Neben einem günstigen Preis-/Leistungsverhältnis, einer vollständigen und raschen biologischen Abbaubarkeit und günstigen ökotoxikologischen Eigenschaften wird von modernen Tensiden oder Tensidsystemen ein hohes Synergiepotential mit Tensiden und anderen Inhaltsstoffen erwartet, eine hohe Netzwirkung, gute Löslichkeit, ein günstiges Kälteverhalten, Elektrolytverträglichkeit, chemische Stabilität und ein geeignetes Schaumverhalten.

[0016] Bezüglich des Schaumverhaltens werden einander widersprechende Anforderungen an moderne Wasch- oder Reinigungsmittel gestellt. Einerseits ist eine bestimmte Schaumentwicklung mit hohen Schaumnoten beim Waschen empfindlicher Textilien durchaus erwünscht, z.B. weil der Schaum wie ein Luftpolster ("Schaumpolster") wirkt und so insbesondere empfindliche Textilien beim maschinellen Waschen vor mechanischer Beschädigung schützt. Die Schaum-

höhen dürfen jedoch während des Waschens auch nicht zu hoch sein, da sonst die Primärwaschleistung hinsichtlich bestimmter Anschmutzungen stark absinkt. Andererseits soll der Schaum aber auch gut ausspülbar sein, mit niedrigen Schaumnoten beim Spülen, da sonst der Anwender nach Beendigung des Spülvorgangs Schaumreste auf dem Waschgut wiederfindet, wenn er seine Waschmaschine öffnet, um das Waschgut zum Trocknen aufzuhängen oder in einen maschinellen Trockner zu geben. Dabei wird der Schaum oft nicht nur optisch wahrgenommen, sondern auch haptisch, indem das Waschgut sich klebrig und schmierig anfühlt. Diese Schaumreste finden sich in besonders nachteilhaften Fällen nach der Trocknung in Form von sichtbaren Ablagerungen auf dem Waschgut wieder.

[0017] Um diesen Widerspruch zwischen verhältnismäßig hohen Schaumnoten beim Waschen und niedrigen Schaumnoten beim Ausspülen zu lösen, werden im Stand der Technik meistens Schaumregulatoren eingesetzt. In der internationalen Anmeldung WO-A-98/27189 wird beispielsweise ein schwach saures Wäschewaschmittel beschrieben, das verbesserten Schutz von Feintextilien und die verbesserte Entfernung von Schaum gewährleistet, der während des Ausspülens bei der Handwäsche entsteht. Neben anderen Inhaltsstoffen enthält das Waschmittel wenigstens einen ausspülaktiven, pH-empfindlichen Schaumregulator, der eine Fettsäure umfaßt. Diese Fettsäure ist während des Waschens bei schwach sauren Bedingungen (pH-Wert 5,5 bis 6,9) hinsichtlich des Schaumes inaktiv, so daß ein akzeptables Schaumverhalten vorliegt, wird aber beim Ausspülen mit Leitungswasser (pH-Wert 7,5 bis 8,5), wobei der pH-Wert steigt, zumindest teilweise in Seife umgewandelt. Diese reagiert mit den Härte-Ionen des Ausspülwassers zu unlöslichen Kalk- oder Schwermetallseifen, die bekanntermaßen schaumunterdrückend wirken.

[0018] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Wasch- oder Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen, das ein verbessertes Schaumverhalten aufweist. Insbesondere soll das Mittel während des Waschvorganges eine ausreichende, vorteilhafte Schaumhöhe entwickeln, wobei der Schaum jedoch im Verlauf des Spülvorganges gut ausspülbar sein soll.

[0019] Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Wasch- oder Reinigungsmittel, die beim Dispergieren wenig Sediment bilden, das geforderte Schaumverhalten zeigen. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein teilchenförmiges, Builder-haltiger, aber Aluminosilicat-, Silicat- und Phosphat-freies Tensidsystem-haltiger Wasch- oder Reinigungsmittel, dessen wäßrige Dispersion unter den Bedingungen 8 g/l, 20 °C, 16 °d einen pH-Wert im Bereich von 7,0 bis 9,0 besitzt und das beim Dispergieren in Leitungswasser unter den Bedingungen 8 g/l, 20 °C, 16 °d, 20 min Rühren, Sedimentationszeit 24 h ein Sedimentationsvolumen von höchstens 0,5 ml aufweist, wobei das Mittel (a) 15 bis 35 Gew.-% einer Buildersystems und (b) 5 bis 25 Gew.-% eines Tensidsystems, welches wenigstens ein Aniontensid und wenigstens ein Niotensid enthält umfaßt.

[0020] Der wissenschaftliche Zusammenhang zwischen Aluminosilicat-Freiheit und dem geforderten Schaumverhalten wird z.Z. nicht vollständig verstanden. Ohne sich darauf festlegen zu wollen wird jedoch angenommen, daß die Zeolith-Partikel schaumstabilisierend wirken und so zu schlecht ausspülbarem Schaum führen. Auch der wissenschaftliche Zusammenhang zwischen Silicat-Freiheit und dem geforderten Schaumverhalten wird z.Z. nicht vollständig verstanden. Ein denkbarer Erklärungsansatz ist, daß die zunächst gelösten Silicate von Wasch- oder Reinigungsmitteln des Standes der Technik zumindest teilweise zu Kieselsäure hydrolysieren, dabei Kieselsäure-Partikel bilden, dadurch - analog zu den Aluminosilicat-Partikeln - schaumstabilisierend wirken und so zu schlecht ausspülbarem Schaum führen.

[0021] Das Mittel weist zusätzlich mehrere Vorteile auf:

- Es werden keine speziellen kostspieligen Tenside benötigt, sondern es kann auf ein bewährtes Tensidsystem zurückgegriffen werden.
- Es werden keine zusätzlichen Schaumregulatoren benötigt, das vorteilhafte Schaumverhalten stellt sich unter den genannten Bedingungen von selbst ein.
- verbessertes Ablagerungsverhalten
- verbesserte Einspülbarkeit

[0022] Untermauert wird das erfindungsgemäße Verhalten des Mittels durch den Schaumtest, den Sedimentationstest und den "Black Fabric Test", mit dem das Ablagerungsverhalten bestimmt wird.

[0023] Das erfindungsgemäße Mittel löst sich sedimentfrei oder zumindest nahezu sedimentfrei auf, verfügt über eine vorteilhafte Schaumentwicklung während des Waschgangs und einen gut auswaschbaren Schaum während der Verdünnungs- und Spülgänge, und weist außerdem ein gutes Ablagerungsverhalten auf. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels besteht in der deutlich verbesserten Einspülbarkeit des Mittels beim maschinellen Waschen oder Reinigen. Ein zusätzlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Mittels ist der relativ niedrige pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel, der im Bereich von 7 bis 9 liegt, und der besonders vorteilhaft für das Waschen oder Reinigen von empfindlichen Textilien ist. Die Details dieser vorteilhaften Eigenschaften des erfindungsgemäßen Mittels sowie die Beschreibung der obengenannten Tests werden weiter unten (im Beispielteil) erläutert.

[0024] Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung des erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels zum Waschen oder Reinigen von Textilien, insbesondere zum maschinellen Waschen oder Reinigen von Textilien, vor allem von empfindlichen Textilien. Unter empfindlichen Textilien werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere

solche aus Wolle, Baumwolle, Seide, Leinen, Viskose und/oder Mischgeweben aus den vorstehend genannten Materialien verstanden, wobei der Focus auf Textilien aus Wolle liegt. Allgemein gesprochen handelt es sich bei diesen empfindlichen Textilien um solche, deren Qualität infolge von Ablagerungen hinsichtlich z.B. Tragekomfort, Vergrauung und Schrumpfung in besonderem Maße leidet.

[0025] Eine Ausführungsform der Erfindung betrifft die Verwendung des erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels zur Reduzierung von Ablagerungen beim Waschen oder Reinigen von Textilien, insbesondere beim Waschen oder Reinigen von empfindlichen Textilien.

[0026] Die erfindungsgemäßen Mittel können sowohl maschinell als auch manuell verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Mittel in einer maschinellen Wäsche verwendet, wobei die Anwendung insbesondere im Hinblick auf die bevorzugten Textilien in Feinwaschprogrammen oder Vollwaschprogrammen besonders bevorzugt ist. Vorzugsweise findet die Anwendung bei Temperaturen von etwa 20 °C bis etwa 60 °C und insbesondere bei Temperaturen von etwa 30 °C bis etwa 40 °C statt.

[0027] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Mittel in der manuellen Wäsche, vor allem im Handwaschbecken, und bei Temperaturen von etwa 15 °C bis etwa 40 °C, vorzugsweise von 20 bis 35 °C verwendet.

[0028] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Waschen oder Reinigen von Textilien, insbesondere von empfindlichen Textilien, bei gleichzeitiger Reduzierung von Ablagerungen. Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet folgende Schritte:

- (a) Auflösen des erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels in Wasser,
- (b) Inkontaktbringen des Textils oder der Textilien mit der wäßrigen Lösung des erfindungsgemäßen Mittels,
- (c) Vorbeiführen der wäßrigen Lösung des erfindungsgemäßen Mittels an dem Textil oder den Textilien oder umgekehrt, entweder manuell (wie bei einer Handwäsche) oder maschinell,
- (d) Entfernen der wäßrigen Lösung des erfindungsgemäßen Mittels von dem Textil oder den Textilien, wobei mehrfach mit frischem Leitungswasser nachgespült, d.h. ausgespült wird,
- (e) Trocknung des Textils oder der Textilien.

[0029] Unter "Ablagerungen" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindungen alle Stoffe verstanden, die nach dem Waschen auf dem trockenen Waschgut verbleiben, wobei deren Verbleib auf dem Waschgut unerwünscht ist und zu einer Verschlechterung der Qualität des Waschgutes beiträgt. Darunter fallen auch sog. "Rückstände". Das sind Reste von unaufgelöstem Wasch- oder Reinigungsmittel, die nach dem Waschvorgang auf dem trockenen Waschgut in Form von weißen Punkten oder Flecken zu finden sind. Ursache für Rückstände ist eine schlechte, im Sinne von zu langsame, Lösungskinetik des eingesetzten Wasch- oder Reinigungsmittels. Das Problem der Rückstände wird v.a. beim maschinellen Waschen durch den aktuellen Trend zu immer geringeren Wassermengen und zu immer größeren Waschladungen pro Waschvorgang verschärft.

[0030] Ebenfalls unter die "Ablagerungen" fallen "Inkrustationen". Darunter werden schwerlösliche Ablagerungen auf Textiloberflächen oder/und Oberflächen der Maschinen (v.a. Heizstäbe) verstanden, die insbesondere beim Waschen von Textilien unter hohen Temperaturen und alkalischen Bedingungen entstehen und zum Verhärten und Vergrauen des Gewebes führen.

[0031] Unter "Sedimenten" werden im folgenden Ablagerungen verstanden, die sich als Folge der "Sedimentation", d.h. der Bewegung disperser Teilchen in Wasser unter dem Einfluß der Schwerkraft aufgrund ihrer höheren Dichte, bilden. Eine andere Bezeichnung für Sedimente ist "absetzbare Stoffe". Darunter versteht man die Sammelbezeichnung für suspendierte Feststoffe, die sich in einer Wasserprobe in einer bestimmten Zeit am Boden des Meßbehälters absetzen und die üblicherweise als Sedimentationsvolumen pro Liter Wasserprobe angegeben werden. Nicht unter den Begriff der Sedimente fallen also die von den Tensiden herrührenden üblichen und unvermeidbaren Trübungen von wäßrigen Wasch- oder Reinigungsmittellösungen, die sich nicht sedimentieren, d.h. absetzen.

[0032] Unter "im wesentlichen sedimentfrei dispergierbar" wird im folgenden verstanden, daß 8 g des Mittels beim Auflösen bzw. Dispergieren in Leitungswasser (1 l, 20 °C, 16 °d, 20 min Rühren, Sedimentationszeit 24 h) ein Sedimentationsvolumen pro Liter von höchstens 2 ml/l ergeben. Das Verfahren zur Bestimmung des Sedimentationsvolumens wird im Beispiel in [0138] näher beschrieben.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ergibt sich beim Auflösen bzw. Dispergieren von 8 g des erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels in Leitungswasser (1 l, 20 °C, 16 °d, 20 min Rühren, Sedimentationszeit 24 h) ein Sedimentationsvolumen pro Liter von höchstens 0,5 ml/l, insbesondere von höchstens 0,2 ml/l und ganz besonders bevorzugt von 0 ml/l.

[0034] Die Bestimmung der "Schaumnoten" wird im Beispiel auf Seite 19 näher beschrieben. Die Charakterisierung des Schaumverhaltens über die Angabe von Schaumhöhen in Längenmaßen wie z.B. cm ist zwar im Stand der Technik weit verbreitet, die Verwendung von Schaumnoten führt jedoch vorteilhafterweise zu leichter vergleichbaren Daten, insbesondere bei Reihentests. Beide Maße sind jedoch äquivalent, da Schaumnote und Schaumhöhen sich bei Kenntnis

der Waschmaschinenabmessungen, insbesondere der Bullaugenabmessungen, ineinander umrechnen lassen.

[0035] Als wesentlichen Bestandteil enthält das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel ein Buildersystem. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält dieses Buildersystem

- (a) eine oder mehrere Alkalitätsquelle(n),
 - (b) ein oder mehrere pH-Kontrollmittel,
 - (c) ein oder mehrere Cobuilder und
 - (d) gegebenenfalls ein oder mehrere Calciumcarbonat-Ablagerungsverhinderer.
- Das Buildersystem macht vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-%, des gesamten Mittels aus.

[0036] Geeignete Alkalitätsquellen sind z.B. Alkalimetallcarbonat, Alkalimetallhydrogencarbonat, Alkalimetallsesquicarbonat und/oder Mischungen aus diesen. Bevorzugt sind jedoch Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder/und Natriumsesquicarbonat, wobei Natriumcarbonat, ggf. auch in Kombination mit Hydrogencarbonat, besonders bevorzugt ist. Das bzw. die Alkalitätsquellen machen etwa 10 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 25 Gew.-% des gesamten erfindungsgemäßen Mittels und etwa 35 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 60 Gew.-%, des Buildersystems aus.

[0037] Die pH-Kontrollmittel erfüllen eine wichtige Aufgabe als organische Builder und zum Einstellen eines für die Erfindung geeigneten pH-Wertes. Als pH-Kontrollmittel kommen vor allem monomere organische Polycarbonsäuren in Frage, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern deren Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugt sind in diesem Zusammenhang Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen von diesen. Besonders bevorzugt ist Citronensäure. Die genannten Polycarbonsäuren können auch in Form ihrer Natriumsalze eingesetzt werden. Bevorzugte Salze sind dabei die Salze der Polycarbonsäuren Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten diese pH-Kontrollmittel vorteilhafterweise in Mengen von etwa 0,5 bis etwa 25 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von etwa 5 bis etwa 20 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von etwa 7,5 bis etwa 15 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel. Die pH-Kontrollmittel machen somit etwa 25 bis etwa 65 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 45 Gew.-% des bevorzugten Buildersystems aus.

[0038] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besitzen wäßrige Dispersionen von 8 g der erfindungsgemäßen Mittel in einem Liter Wasser bei 20°C und 16 °d einen pH-Wert von 7,5 bis 8,5.

[0039] Als Builder sind weiter polymere Polycarbonsäuren und/oder deren teilweise oder vollständig neutralisierten Metall- und/oder Ammoniumsalze geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der (homopolymere) Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

[0040] Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

[0041] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 1000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1200 bis 8000 g/mol, beispielsweise 4500 oder 8000, aufweisen, bevorzugt sein.

[0042] Besonders bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Mitteln sowohl Polyacrylate als auch Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren eingesetzt. Die Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere werden in der Folge ausführlich beschrieben.

[0043] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure.

[0044] 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 2000 bis 100000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 90000 g/mol und insbesondere 30000 bis 80000 g/mol.

[0045] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0046] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Mono-

mereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

[0047] Weitere bevorzugte Copolymere weisen als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat auf.

[0048] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

[0049] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polycarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0050] 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 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

[0051] 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. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0052] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate.

[0053] Als weitere Cobuilder, die zusammen mit Phosphonaten, aber auch als partieller bis vollständiger Ersatz für Phosphonate in flüssigen wie partikulären Mitteln oder Formkörpern enthalten sein können, kommen Iminodisuccinate (IDS) und deren Derivate, beispielsweise Hydroxyiminodisuccinate (HIDS), in Betracht. Es ist schon seit einigen Jahren bekannt, daß diese Rohstoffe in Wasch- oder Reinigungsmitteln als Cobuilder eingesetzt werden können. So wird der Einsatz von HIDS in Wasch- oder Reinigungsmitteln bereits in den Patentanmeldungen WO 92/2489 und DE 43 11 440 beschrieben. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 757 094 ist der vorteilhafte Einsatz von Iminodisuccinaten in Kombination mit Polymeren, die wiederkehrende Succinyleinheiten aufweisen, bekannt. In jüngerer Zeit wurde entdeckt, daß IDS- oder HIDS-haltige Mittel positiv zum Farberhalt von Textilien beitragen können. Beispielsweise sei hier auf die internationalen Patentanmeldungen WO 01/94514, WO 01/92449, WO 01/88077, WO 01/46371 und WO 01/44423 verwiesen.

[0054] 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.

[0055] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder in den partikulären Mitteln enthalten sein.

[0056] Die Cobuilder sind im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in solchen Mengen vorhanden, daß sie bis 5 Gew.%, bevorzugt 1 bis 2 Gew.% des gesamten Mittels bzw. 0,5 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 7,5 Gew.-% des Buildersystems ausmachen.

[0057] Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden. Die Phosphonate sind in den erfindungsmeäßigen Mitteln - wenn überhaupt - jedoch nur in geringen Mengen, zwischen etwa 0,1 bis 2 Gew.-%, gezogen auf das gesamte Mittel oder in Mengen von 0 bis etwa 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0 bis etwa 2 Gew.-%, bezogen auf das Buildersystem,

enthalten.

[0058] Eine weitere wichtige Komponente der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel ist das Tensidsystem. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält es ein oder mehrere Aniontenside und ein oder mehrere Niotenside. Das Tensidsystem macht vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-%, des gesamten Mittels aus.

[0059] Geeignete Aniontenside sind z.B. Tenside vom Sulfonat-Typ. Dabei kommen vorzugsweise Cumolsulfonat, C₁₀₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie -disulfonaten, in Betracht, wie man sie beispielsweise aus C₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von 2-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die 2-sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0060] Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0061] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbesten der C₁₂₋₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀₋₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbesten sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂₋₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄₋₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

[0062] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet.

[0063] Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0064] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0065] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden Tenside in Form ihrer Magnesiumsalze eingesetzt.

[0066] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind jedoch lineare Alkylbenzolsulfonate wie z.B. die linearen C₁₀₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate. Der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an Aniontensiden beträgt vorteilhafterweise 5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 7,5 bis 20 Gew.-% besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Somit besteht das Tensidsystem vorzugsweise zu 60 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 70 bis 90 Gew.-%, aus Aniontensid.

[0067] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte oder propoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 80, bevorzugt 3 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Beispiele für die Fettalkohole sind aus Sicht der Verfügbarkeit der Verbindungen Laurylalkohol (C₁₂), Myristylalkohol (C₁₄), Cetylalkohol (C₁₆) usw. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleyalkohol, und durchschnittlich 1 bis 80, bevorzugt 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten

ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO, C₁₈₋₁₈-Alkohole mit 5 EO und Mischungen aus diesen, sowie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkohotethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO, 40 EO oder bis zu 80 EO.

[0068] Für die vorliegende Erfindung als Niotenside besonders geeignet haben sich jedoch C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 7 EO und C₁₆₋₁₈-Alkohole mit 5 EO, sowie Mischungen aus diesen erwiesen.

[0069] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und 3 bis 80, bevorzugt bis 20 Alkoxygruppen, bevorzugt Ethoxygruppen im Molekül, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/ 217598 beschrieben sind oder die bevorzugt nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 offenbarten Verfahren hergestellt werden.

[0070] Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel RO(G)_z, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen steht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4. Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

[0071] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0072] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

[0073] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[0074] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose,

Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0075] Aus praktischer Sicht wird mit Vorteil zu berücksichtigen sein, daß solche Verbindungen aus den oben genannten Gruppen verwendet werden, die auch bei größeren Kettenlängen bei den Anwendungstemperaturen noch flüssig bis pastös sind.

[0076] Die Niotenside werden in der vorliegenden Erfindung allein oder im Gemisch eingesetzt, und zwar vorteilhafterweise so, daß der Gesamtniotensidgehalt der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel vorteilhafterweise 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 5 Gew.-% beträgt bzw. das Tensidsystem 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-%, wenigstens eines Niotensids enthält.

[0077] Weiterhin kann es bevorzugt sein, neben anionischen und nichtionischen Tensiden auch kationische Tenside einzusetzen. Ihr Einsatz erfolgt dabei bevorzugt als Waschleistungsbooster, wobei nur kleine Mengen an kationischen Tensiden erforderlich sind.

[0078] Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten vorzugsweise mindestens einen Schaumregulator. Dabei handelt es sich bevorzugt um Fettsäuren bzw. Fettsäureseifen. Die Schaumregulatoren sind in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel enthalten.

[0079] Wesentlich für die vorliegende Erfindung ist ein bestimmtes Schaumverhalten der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel. Es hat sich beispielsweise als vorteilhaft erwiesen, wenn das Mittel im Waschgang eine Schaumnote von mindestens 5, danach, nach einmaligem Verdünnen und drei weiteren Spülgängen, eine Schaumnote von höchstens 1 aufweist.

[0080] In einer besonderen Ausführungsform liegt das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel teilchenförmig vor, insbesondere in Form von Pulvern, Extrudaten, Granulaten und/oder Mischungen daraus.

[0081] Die erfindungsgemäßen, Wasch- oder Reinigungsmittel können neben den oben erwähnten Inhaltsstoffen noch alle bekannten und in Wasch- und Reinigungsmitteln üblichen Inhaltsstoffe wie zum Beispiel Enzyme, Farbstoffe, optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen, Duftstoffe und Parfüms, Parfümträger, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Avivagemittel und Textilweichmacher enthalten. Bevorzugterweise enthalten die Mittel jedoch hinsichtlich der Schonung empfindlicher Textilien keine Bleichmittel und Bleichaktivatoren. Die übrigen genannten Inhaltsstoffe sind vorzugsweise in Mengen von 2 bis 40 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Mittels, enthalten.

[0082] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperborat-monohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxyphosphosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxyphthalate, Diperoxylsäure, Phthalimidoperoxysäure oder Diperoxycapronsäure. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie zum Beispiel Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphthoesäure und Magnesiummonoperphthalat; (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxy-capronsäure [Phthalimidoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamido-peroxycapronsäure, N-Nonenylamidoperadipinsäure und N-Nonenylamidoper-succinate; und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxylazelaensäure, Diperoxystearinsäure, Diperoxystearinsäure, die Diperoxylphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

[0083] Als Bleichmittel können im Prinzip auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Diese sind jedoch für den Einsatz in Waschmitteln von geringer Bedeutung. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, wie Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin, sind ebenfalls geeignet.

[0084] Außerdem können Bleichaktivatoren in den erfindungsgemäßen Mitteln eingearbeitet sein. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren 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 Tetraacetylthylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bezie-

hungsweise iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

[0085] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die hoch sodahaltigen Partikel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe, beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -Carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0086] Im Hinblick auf den Einsatz der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel beim Waschen oder Reinigen empfindlicher Textilien kann es jedoch bevorzugt sein, daß die Mittel keines der obengenannten Bleichmittel und keinen der oben genannten Bleichaktivatoren enthalten.

[0087] Erfindungsgemäße Mittel können zur Steigerung der Wasch-, beziehungsweise Reinigungsleistung Enzyme enthalten, wobei prinzipiell alle im Stand der Technik für diese Zwecke etablierten Enzyme einsetzbar sind. Hierzu gehören insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Mittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gewichts-Prozent bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinoly-4,4'-dicarbonsäure) oder dem Biuret-Verfahren (A. G. Gomall, C. S. Bardawill und M.M. David, J. Biol. Chem. 177 (1948), S. 751-766) bestimmt werden.

[0088] Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7. Subtilisin Carlsberg ist in weiterentwickelter Form unter dem Handelsnamen Alcalase® von der Firma Novozymes A/S, Bagsværd, Dänemark, erhältlich. Die Subtilisine 147 und 309 werden unter den Handelsnamen Esperase®, beziehungsweise Savinase® von der Firma Novozymes vertrieben. Von der Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 (WO 91/02792) leiten sich die unter der Bezeichnung BLAP® geführten Varianten ab, die insbesondere in WO 92/21760, WO 95/23221 und in den Anmeldungen DE 10121463 und DE 10153792 beschrieben werden. Weitere verwendbare Proteasen aus verschiedenen *Bacillus sp.* und *B. gibsonii* gehen aus den Patentanmeldungen DE 10162727, DE 10163883, DE 10163884 und DE 10162728 hervor.

[0089] Weitere brauchbare Proteasen sind beispielsweise die unter den Handelsnamen Durazym®, Relase®, Everlase®, Nafizym, Natalase®, Kannase® und Ovozymes® von der Firma Novozymes, die unter den Handelsnamen, Purafect®, Purafect®OxP und Properase® von der Firma Genencor, das unter dem Handelsnamen Protosol® von der Firma Advanced Biochemicals Ltd., Thane, Indien, das unter dem Handelsnamen Wuxi® von der Firma Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, die unter den Handelsnamen Proleather® und Protease P® von der Firma Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japan, und das unter der Bezeichnung Proteinase K-16 von der Firma Kao Corp., Tokyo, Japan, erhältlichen Enzyme.

[0090] Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens* oder aus *B. stearothermophilus* sowie deren für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus *B. licheniformis* ist von der Firma Novozymes unter dem Namen Termamyl® und von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar®ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser α -Amylase sind von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl® und Termamyl®ultra, von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar®OxAm und von der Firma Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase® erhältlich. Die α -Amylase von *B. amyloliquefaciens* wird von der Firma Novozymes unter dem Namen BAN® vertrieben, und abgeleitete Varianten von der α -Amylase aus *B. stearothermophilus* unter den Namen BSG® und Novamyl®, ebenfalls von der Firma Novozymes.

[0091] Desweiteren sind für diesen Zweck die in der Anmeldung WO 02/10356 offenbarte α -Amylase aus *Bacillus sp.* A 7-7 (DSM 12368) und die in der Anmeldung PCT/EP01/13278 beschriebene Cyclodextrin-Glucanotransferase (CG-Tase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben; ferner die, die dem Sequenzraum von α -Amylasen angehören, der in der Anmeldung DE 10131441 definiert wird. Ebenso sind Fusionsprodukte der genannten Moleküle einsetzbar, beispielsweise die aus der Anmeldung DE 10138753.

[0092] Darüber hinaus sind die unter den Handelsnamen Fungamyl® von der Firma Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der α -Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* geeignet. Ein weiteres Handelsprodukt ist beispielsweise die Amylase-LT®.

[0093] Erfindungsgemäße Mittel können Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten enthalten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Sie werden beispielsweise von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Lipolase®, Lipolase®Ultra, LipoPrime®, Lipozyme® und Lipex® vertrieben. Des-

weiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani pisi* und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Ebenso brauchbare Lipasen sind von der Firma Amano unter den Bezeichnungen Lipase CE[®], Lipase P[®], Lipase B[®], beziehungsweise Lipase CES[®], Lipase AKG[®], Bacillis sp. Lipase[®], Lipase AP[®], Lipase M-AP[®] und Lipase AML[®] erhältlich. Von der Firma Genencor sind beispielsweise die Lipasen, beziehungsweise Cutinasen

einsetzbar, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind. Als weitere wichtige Handelsprodukte sind die ursprünglich von der Firma Gist-Brocades vertriebenen Präparationen M1 Lipase[®] und Lipomax[®] und die von der Firma Meito Sangyo KK, Japan, unter den Namen Lipase MY-30[®], Lipase OF[®] und Lipase PL[®] vertriebenen Enzyme zu erwähnen, ferner das Produkt Lumafast[®] von der Firma Genencor.

[0094] Erfindungsgemäße Mittel können, insbesondere wenn sie für die Behandlung von Textilien gedacht sind, Cellulasen enthalten, je nach Zweck als reine Enzyme, als Enzympreparationen oder in Form von Mischungen, in denen sich die einzelnen Komponenten vorteilhafterweise hinsichtlich ihrer verschiedenen Leistungsaspekte ergänzen. Zu diesen Leistungsaspekten zählen insbesondere Beiträge zur Primärwaschleistung, zur Sekundärwaschleistung des Mittels (Antiredepositionswirkung oder Vergrauungsinhibition) und Avivage (Gewebewirkung), bis hin zum Ausüben eines "stone washed"-Effekts.

[0095] Eine brauchbare pilzliche, Endoglucanase(EG)-reiche Cellulase-Präparation, beziehungsweise deren Weiterentwicklungen werden von der Firma Novozymes unter dem Handelsnamen Celluzyme[®] angeboten. Die ebenfalls von der Firma Novozymes erhältlichen Produkte Endolase[®] und Carezyme[®] basieren auf der 50 kD-EG, beziehungsweise der 43 kD-EG aus *H. insolens* DSM 1800. Weitere mögliche Handelsprodukte dieser Firma sind Cellusoft[®] und Renozyme[®]. Ebenso sind die in der Anmeldung WO 97/14804 offenbarten Cellulasen einsetzbar; beispielsweise die darin offenbarte 20 kD-EG aus *Melanocarpus*, die von der Firma AB Enzymes, Finnland, unter den Handelsnamen Ecostone[®] und Biotouch[®] erhältlich ist. Weitere Handelprodukte der Firma AB Enzymes sind Econase[®] und Ecopulp[®]. Weitere geeignete Cellulasen aus *Bacillus* sp. CBS 670.93 und CBS 669.93 werden in WO 96/34092 offenbart, wobei die aus *Bacillus* sp. CBS 670.93 von der Firma Genencor unter dem Handelsnamen Puradax[®] erhältlich ist. Weitere Handelsprodukte der Firma Genencor sind "Genencor detergent cellulase L" und IndiAge[®]Neutra.

[0096] Erfindungsgemäße Mittel können weitere Enzyme enthalten, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefaßt werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und β -Glucanasen. Geeignete Mannanasen sind beispielsweise unter den Namen Gamanase[®] und Pektinex AR[®] von der Firma Novozymes, unter dem Namen Rohapec[®] B1L von der Firma AB Enzymes und unter dem Namen Pyrolase[®] von der Firma Diversa Corp., San Diego, CA, USA erhältlich. Eine geeignete β -Glucanase aus einem *B. alcalophilus* geht beispielsweise aus der Anmeldung WO 99/06573 hervor. Die aus *B. subtilis* gewonnene β -Glucanase ist unter dem Namen Cereflo[®] von der Firma Novozymes erhältlich.

[0097] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) enthalten. Als geeignete Handelsprodukte sind Denilite[®] 1 und 2 der Firma Novozymes zu nennen. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschmutzungen den Elektronenfluß zu gewährleisten (Mediatoren).

[0098] Die in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Enzyme stammen entweder ursprünglich aus Mikroorganismen, etwa der Gattungen *Bacillus*, *Streptomyces*, *Humicola*, oder *Pseudomonas*, und/oder werden nach an sich bekannten biotechnologischen Verfahren durch geeignete Mikroorganismen produziert, etwa durch transgene Expressionswirte der Gattungen *Bacillus* oder filamentöse Fungi.

[0099] Die Aufreinigung der betreffenden Enzyme erfolgt günstigerweise über an sich etablierte Verfahren, beispielsweise über Ausfällung, Sedimentation, Konzentrierung, Filtration der flüssigen Phasen, Mikrofiltration, Ultrafiltration, Einwirken von Chemikalien, Desodorierung oder geeignete Kombinationen dieser Schritte.

[0100] Erfindungsgemäßen Mitteln können die Enzyme in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form zugesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren versetzt.

[0101] Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem, vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapsein, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kem-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluidbed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer

Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0102] Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so daß ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

[0103] Ein in einem erfindungsgemäßen Mittel enthaltenes Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Erfindungsgemäße Mittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

[0104] Eine Gruppe von Stabilisatoren sind reversible Proteaseinhibitoren. Häufig werden Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester verwendet, darunter vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa gemäß WO 95/12655 ortho-substituierte, gemäß WO 92/19707 meta-substituierte und gemäß US 5972873 para-substituierte Phenylboronsäuren, beziehungsweise deren Salze oder Ester. In den Anmeldungen WO 98/13460 und EP 583534 werden zum selben Zweck Peptidaldehyde, das heißt Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus offenbart. Als peptidische Proteaseinhibitoren sind unter anderem Ovomuroid (WO 93/00418) und Leupeptin zu erwähnen; eine zusätzliche Option ist die Bildung von Fusionsproteinen aus Proteasen und Peptid-Inhibitoren.

[0105] Weitere Enzymstabilisatoren sind Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und - Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C₁₂, wie beispielsweise aus den Anmeldungen EP 378261 und WO 97/05227 bekannt ist, wie Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren. Mit der Anmeldung DE 19650537 werden für diesen Zweck endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylate offenbart. Bestimmte als Builder eingesetzte organische Säuren vermögen, wie in WO 97/18287 offenbart, zusätzlich ein enthaltenes Enzym zu stabilisieren.

[0106] Niedere aliphatische Alkohole, vor allem aber Polyole, wie beispielsweise Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol oder Sorbit sind weitere häufig eingesetzte Enzymstabilisatoren. Nach der Anmeldung EP 965268 schützt auch Di-Glycerinphosphat gegen Denaturierung durch physikalische Einflüsse. Ebenso werden Calciumsalze verwendet, wie beispielsweise Calciumacetat oder das in der Patentschrift EP 028865 für diesen Zweck offenbarte Calcium-Formiat, und Magnesiumsalze, etwa gemäß der europäischen Anmeldung EP 378262.

[0107] Polyamid-Oligomere (WO 99/43780) oder polymere Verbindungen wie Lignin (WO 97/00932), wasserlösliche Vinyl-Copolymere (EP 828762) oder, wie in EP 702712 offenbart, Cellulose-Ether, Acryl-Polymere und/oder Polyamide stabilisieren die Enzym-Präparation unter anderem gegenüber physikalischen Einflüssen oder pH-Wert-Schwankungen. Polyamin-N-Oxid-enthaltende Polymere (EP 587550 und EP 581751) wirken gleichzeitig als Enzymstabilisatoren und als Farbübertragungsinhibitoren. Andere polymere Stabilisatoren sind die in WO 97/05227 neben anderen Bestandteilen offenbarten linearen C₈-C₁₈ Polyoxyalkylene. Alkylpolyglycoside können gemäß den Anmeldungen WO 97/43377 und WO 98/45396 die enzymatischen Komponenten des erfindungsgemäßen Mittels stabilisieren und sogar in ihrer Leistung steigern. Vernetzte N-haltige Verbindungen, wie in WO 98/17764 offenbart, erfüllen eine Doppelfunktion als Soil-release-Agentien und als Enzym-Stabilisatoren.

[0108] Reduktionsmittel und Antioxidantien erhöhen, wie unter anderem in EP 780466 offenbart, die Stabilität der Enzyme gegenüber oxidativem Zerfall. Schwefelhaltige Reduktionsmittel sind beispielsweise aus den Patentschriften EP 080748 und EP 080223 bekannt. Andere Beispiele sind Natrium-Sulfit (EP 533239) und reduzierende Zucker (EP 656058).

[0109] Bevorzugt werden Kombinationen von Stabilisatoren verwendet, beispielsweise aus Polyolen, Borsäure und/oder Borax nach der Anmeldung WO 96/31589, die Kombination von Borsäure oder Borat, reduzierenden Salzen und Bernsteinsäure oder anderen Dicarbonsäuren nach der Anmeldung EP 126505 oder die Kombination von Borsäure oder Borat mit Polyolen oder Polyaminverbindungen und mit reduzierenden Salzen, wie in der Anmeldung EP 080223 offenbart. Die Wirkung von Peptid-Aldehyd-Stabilisatoren wird gemäß WO 98/13462 durch die Kombination mit Borsäure und/oder Borsäurederivaten und Polyolen gesteigert und gemäß WO 98/13459 durch die zusätzliche Verwendung von zweiwertigen Kationen, wie zum Beispiel Calcium-Ionen weiter verstärkt.

[0110] Weitere im erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel denkbare Zusätze sind Schauminhibitoren wie zum Beispiel schauminhibierendes Paraffinöl oder schauminhibierendes Silikonöl, beispielsweise Dimethylpolysiloxan, wobei der Einsatz von Schauminhibitoren wie vorne bereits dargelegt nicht zwingend erforderlich ist, aber gewünschtenfalls erfolgen kann. Auch der Einsatz von Mischungen dieser Wirkstoffe ist möglich. Als bei Raumtemperatur feste Zusatzstoffe kommen, insbesondere bei den genannten schauminhibierenden Wirkstoffen, Paraffinwachse, Kieselsäuren, die auch in bekannter Weise hydrophobiert sein können, und von C₂₋₇-Diaminen und C₁₂₋₂₂-Carbonsäuren abgeleitete Bisamide in Frage.

[0111] Für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln in Frage kommende schauminhibierende Paraffinöle, die in Abmischung mit Paraffinwachsen vorliegen können, stellen im allgemeinen komplexe Stoffgemische ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise den Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in "The Analyst" 87 (1962), 420, beschrieben, und/oder den Erstarrungs-

punkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Paraffin durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Paraffine mit weniger als 17 C-Atomen sind erfindungsgemäß nicht brauchbar, ihr Anteil im Paraffinölgemisch sollte daher so gering wie möglich sein und liegt vorzugsweise unterhalb der mit üblichen analytischen Methoden, zum Beispiel Gaschromatographie, signifikant meßbaren Grenze. Vorzugsweise werden Paraffine verwendet, die im Bereich von 20 °C bis 70 °C erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigen Paraffinölen enthalten können. Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt der Flüssiganteil bei 40 °C möglichst hoch, ohne bei dieser Temperatur schon 100 % zu betragen. Bevorzugte Paraffinwachsgemische weisen bei 40 °C einen Flüssiganteil von mindestens 50 Gew.-%, insbesondere von 55 Gew.-% bis 80 Gew.-%, und bei 60 °C einen Flüssiganteil von mindestens 90 Gew.-% auf. Dies hat zur Folge, daß die Paraffine bei Temperaturen bis hinunter zu mindestens 70 °C, vorzugsweise bis hinunter zu mindestens 60 °C fließfähig und pumpbar sind. Außerdem ist darauf zu achten, daß die Paraffine möglichst keine flüchtigen Anteile enthalten. Bevorzugte Paraffinwaxe enthalten weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% bei 110 °C und Normaldruck verdampfbare Anteile. Erfindungsgemäß brauchbare Paraffine können beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Lunaflex® der Firma Fuller sowie Deawax® der DEA Mineralöl AG bezogen werden.

[0112] Die Paraffinöle können bei Raumtemperatur feste Bisamide, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkylendiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten, enthalten. 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, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, p-Phenylendiamin und Toluylendiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethylendiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bis-myristoyl-ethylendiamin, Bis-palmitoylethylendiamin, Bis-stearoyl-ethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethylendiamins.

[0113] Weiterhin können Farbstoffe, insbesondere wasserlösliche oder wasserdispergierbare Farbstoffe eingearbeitet sein. Bevorzugt sind hier Farbstoffe, wie sie zur Verbesserung der optischen Produktanmutung in Wasch- und Reinigungsmittel üblicherweise eingesetzt werden. Die Auswahl derartiger Farbstoffe bereitet dem Fachmann keine Schwierigkeiten, insbesondere da derartige übliche Farbstoffe eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der waschaktiven Zubereitungen und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern haben, um diese nicht anzufärben.

[0114] Beispiele für optische Aufheller sind Derivate von Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze. 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 Diethanoamino-Gruppe, eine Methylamino-Gruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylamino-Gruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)diphenyls oder 4-(4-Chlorstryryl)-4'-(2-sulfostryl)diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

[0115] Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe von Zusätzen sind UV-Schutzsubstanzen. Dabei handelt es sich um Stoffe, die beim Waschprozeß oder bei dem nachfolgenden Weichspülprozeß in der Waschflotte freigesetzt werden und die sich auf der Faser akkumulativ anhäufen, um dann einen UV-Schutz-Effekt zu erzielen. Geeignet sind die unter der Bezeichnung Tinosorb im Handel befindlichen Produkte der Firma Ciba Speciality Chemicals.

[0116] Eine weitere Klasse von üblichen Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffen, die erfindungsgemäß zugesetzt werden kann, sind Polymere. Unter diesen Polymeren kommen zum einen Polymere in Frage, die beim Waschen oder Reinigen beziehungsweise Spülen Cobuilder-Eigenschaften zeigen. Diese wurden oben bereits eingehend beschrieben.

[0117] Eine weitere Gruppe von Polymeren sind Vergrauungsinhibitoren. Diese haben die Aufgabe, den von der harten Oberfläche und insbesondere von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so den Cobuilder zu unterstützen. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise 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 andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

[0118] Als weitere erfindungsgemäße Zusätze können die Wasch- oder Reinigungsmittel auch Antiredepositionsmittel, sogenannte Soil Repellents, enthalten. Dies sind Polymere, die auf Fasern oder harte Oberflächen aufziehen und dort einer Wiederanschmutzung entgegenwirken. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxy-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 beziehungsweise 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.
[0119] Weitere, in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln in Frage kommende Polymere sind Farbbübertragungsinhibitoren. Dazu gehören insbesondere Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylimidazole, polymere N-Oxide wie Poly-(vinylpyridin-N-oxid) und Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol.

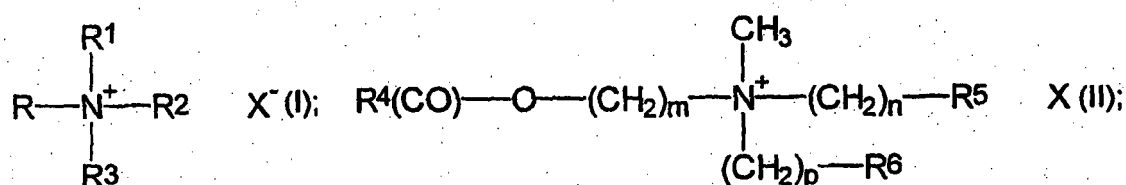
[0120] Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel auch Duftstoffe und Duftstoffzubereitungen (Parfüms) enthalten. Als Parfümöle oder Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen verwendet werden, beispielsweise die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind beispielsweise Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-t-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether. Zu den Aldehyden zählen z.B. lineare Alkanale mit 8 bis 18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lileal und Bourgeonal.

[0121] Zu den Ketonen zählen die Ionone, α -Isomethylionon, und Methylcedrylketon. Zu den Alkoholen zählen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol. Zu den Kohlenwasserstoffen zählen hauptsächlich Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die so aufeinander abgestimmt sind, daß sie gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoff-Gemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind. Beispiele sind Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouli-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskatöl, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0122] Es kann vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die 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. Dabei können die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden.

[0123] Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel können zum Schutze des Wasch- oder Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, zum Beispiel Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol beziehungsweise Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

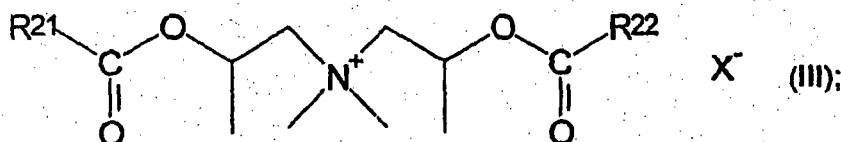
[0124] Weitere in der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln mögliche Inhaltsstoffe können Avivagemittel oder/und textilweichmachende Mittel sein. Geeignete Beispiele sind quartäre Ammoniumverbindungen der Formeln (I) und (II),



wobei in (I) R und R¹ jeweils für einen acyclischen Alkylrest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen, R² für einen gesättigten C₁-C₄ Alkyl- oder Hydroxyalkylrest steht, R³ entweder gleich R, R¹ oder R² ist oder für einen aromatischen Rest steht. X⁻ steht entweder für ein Halogenid-, Methosulfat-, Methophosphat- oder Phosphation sowie Mischungen aus diesen. Beispiele für kationische Verbindungen der Formel (I) sind Didecyltrimethylammoniumchlorid, Ditalgdimethylammoni-

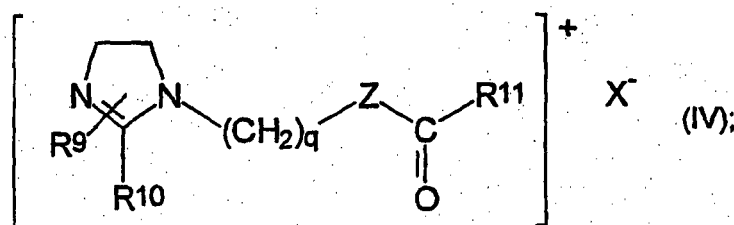
umchlorid oder Dihexadecylammoniumchlorid.

[0125] Verbindungen der Formel (II) sind sogenannte Esterquats. Esterquats zeichnen sich durch eine hervorragende biologische Abbaubarkeit aus. Hierbei steht R^4 für einen aliphatischen Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen; R^5 steht für H, OH oder $O(CO)R^7$, R^6 steht unabhängig von R^5 für H, OH oder $O(CO)R^8$, wobei R^7 und R^8 unabhängig voneinander jeweils für einen aliphatischen Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. m, n und p können jeweils unabhängig voneinander den Wert 1, 2 oder 3 haben. X^- kann entweder ein Halogenid-, Methosulfat-, Methophosphat- oder Phosphation sowie Mischungen aus diesen sein. Bevorzugt sind Verbindungen, die für R^5 die Gruppe $O(CO)R^7$ und für R^4 und R^7 Alkylreste mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, bei denen R^6 zudem für OH steht. Beispiele für Verbindungen der Formel (11) sind Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-N,N-di(talgacyloxyethyl)ammonium-methosulfat, Bis-(palmitoyl)-ethyl-hydroxyethyl-methyl-ammoniummethosulfat oder Methyl-N,N-bis(acyloxyethyl)-N-(2-hydroxyethyl)ammonium-methosulfat. Werden quarternierte Verbindungen der Formel (11) eingesetzt, die ungesättigte Alkylketten aufweisen, sind die Acylgruppen bevorzugt, deren korrespondierenden Fettsäuren eine Jodzahl zwischen 5 und 80, vorzugsweise zwischen 10 und 60 und insbesondere zwischen 15 und 45 aufweisen und die ein cis/trans-Isomerenverhältnis (in Gew.-%) von größer als 30: 70, vorzugsweise größer als 50 : 50 und insbesondere größer als 70: 30 haben. Handelsübliche Beispiele sind die von Stepan unter dem Warenzeichen Stepantex[®] vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate oder die unter Dehyquart[®] bekannten Produkte von Cognis bzw. die unter Rewoquat[®] bekannten Produkte von Goldschmidt-Witco. Weitere bevorzugte Verbindungen sind die Diesterquats der Formel (III), die unter dem Namen Rewoquat[®] W 222 LM bzw. CR 3099 erhältlich sind und neben der Weichheit auch für Stabilität und Farbschutz sorgen.



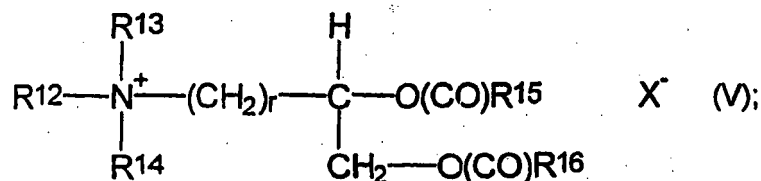
[0126] R^{21} und R^{22} stehen dabei unabhängig voneinander jeweils für einen aliphatischen Rest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen.

[0127] Neben den oben beschriebenen quartären Verbindungen können auch andere bekannte Verbindungen eingesetzt werden, wie beispielsweise quartäre Imidazoliniumverbindungen der Formel (IV),



wobei R^9 für H oder einen gesättigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander jeweils für einen aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^{10} alternativ auch für $O(CO)R^{20}$ stehen kann, wobei R^{20} einen aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, und Z eine NH-Gruppe oder Sauerstoff bedeutet und X^- ein Anion ist. q kann ganzzahlige Werte zwischen 1 und 4 annehmen.

[0128] Weitere geeignete quartäre Verbindungen sind durch Formel (V) beschrieben,



wobei R¹², R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander für eine C₁₋₄-Alkyl-, Alkenyl- oder Hydroxyalkylgruppe steht, R¹⁵ und R¹⁶ jeweils unabhängig ausgewählt eine C₈₋₂₈-Alkylgruppe darstellt und r eine Zahl zwischen 0 und 5 ist.

[0129] Neben den Verbindungen der Formeln (I) und (II) können auch kurzkettige, wasserlösliche, quartäre Ammoniumverbindungen eingesetzt werden, wie Trihydroxyethylmethylammonium-methosulfat oder die Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z.B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid.

[0130] Auch protonierte Alkylaminverbindungen, die weichmachende Wirkung aufweisen, sowie die nicht quaternierten, protonierten Vorstufen der kationischen Emulgatoren sind geeignet.

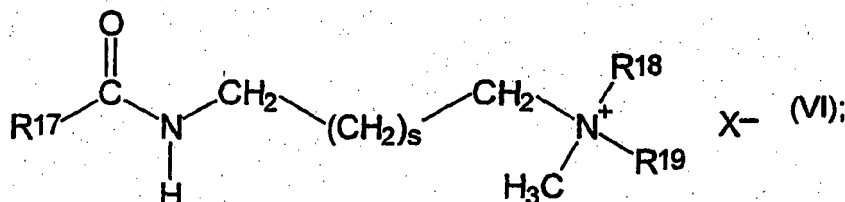
[0131] Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Verbindungen stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

[0132] Zu den geeigneten kationischen Polymeren zählen die Polyquaternium-Polymere, wie sie im CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary (The Cosmetic, Toiletry and Fragrance, Inc., 1997), insbesondere die auch als Merquats bezeichneten Polyquaternium-6-, Polyquaternium-7-, Polyquaternium-10-Polymere (Ucare Polymer IR 400; Amerchol), Polyquaternium-4-Copolymere, wie Pfropfcopolymere mit einem Cellulosegerüst und quartären Ammoniumgruppen, die über Allyldimethylammoniumchlorid gebunden sind, kationische Cellulosederivate, wie kationisches Guar, wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid, und ähnliche quaternierte Guar-Derivate (z.B. Cosmedia, Guar, Hersteller: Cognis GmbH), kationische quartäre Zuckerderivate (kationische Alkylpolyglucoside), z.B. das Handelsprodukt Glucquat®100, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride", Copolymere von PVP und Dimethylaminomethacrylat, Copolymere von Vnylimidazol und Vinylpyrrolidon, Aminosilicon-polymere und Copolymere.

[01333] Ebenfalls einsetzbar sind polyquaternierte Polymere (z.B. Luviquat Care von BASF) und auch kationische Biopolymere auf Chitinbasis und deren Derivate, beispielsweise das unter der Handelsbezeichnung Chitosan® (Hersteller: Cognis) erhältliche Polymer.

[0134] Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxylamino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Goldschmidt-Rewo; diquartäre Polydimethylsiloxane, Quatemium-80), sowie Siliconquat Rewoquat® SQ 1 (Tegopren® 6922, Hersteller: Goldschmidt-Rewo).

[0135] Ebenfalls einsetzbar sind Verbindungen der Formel (VI),



Die Alkylamidoamine in ihrer nicht quaternierten oder, wie dargestellt, ihrer quaternierten Form, sein können. R¹⁷ kann ein aliphatischer Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen sein. s kann Werte zwischen 0 und 5 annehmen. R¹⁸ und R¹⁹ stehen unabhängig voneinander jeweils für H, C₁₋₄-Alkyl oder Hydroxyalkyl. Bevorzugte Verbindungen sind Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid® S 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin oder das unter der Bezeichnung Stepantex® X 9124 erhältliche 3-Talgamidopropyl-trimethylammonium-methosulfat, die sich neben einer guten konditionierenden Wirkung auch durch ihre farbübertragungsinhibierende Wirkung sowie speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit auszeichnen. Von dieser Verbindungs-klasse sind v.a. die nicht quaternierten Alkylamidoamine bevorzugt. Dazu gehören z.B. Fettsäureamidoamine wie Talgamid B der Firma Cognis GmbH.

Beispiele

[0136] Es wurden Mittel mit Zusammensetzungen gemäß Tabelle 1 hergestellt. Bei E handelt es sich um ein erfindungsgemäßes Mittel, bei V um ein Vergleichsmittel.

Tabelle 1: Zusammensetzung der hergestellten Mittel.

Zusammensetzung	E	V
Alkylbenzolsulfonat	11,8	12,0
C ₁₂₋₁₈ -FA · 7 EO	2,0	2,0
Fettsäure	3,0	3,0
Zeolith	-	16,1
Silicat	-	2,0
Polycarboxylat	1,5	2,3
Soda	14,7	0,2
Citronensäure 1 H ₂ O	11,0	2,5
Alkylamidoamin	0,2	0,2
Natriumsulfat	52,0	53,9
Wasser, Parfüm, Salze aus Rohstoffen	Rest	Rest
pH-Wert	7,9 - 8,0	8,5
FA: Fettalkohol EO: Mol angelagertes Ethylenoxid Silicat: Amorphes Natriumsilicat mit Na ₂ O : SiO ₂ = 3,35 Polycarboxylat: Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer (Sokalan CP5, BASF)		

[0137] Die beiden Mittel wurden bzgl. ihrer Sedimentationsverhalten, ihrer Ablagerungsverhalten, ihrer Schaumverhalten und ihrer Einspülbarkeit untersucht. Die durchgeführten Messungen werden im nachfolgenden genauer beschrieben.

1. Sedimentationsverhalten

[0138] 8 g des Mittels E oder V wurden bei 20 °C in 1 l Leitungswasser der Härte 16 °d unter Rühren (20 Minuten) aufgelöst bzw. dispergiert. Die entstandenen Lösungen bzw. Dispersionen wurden in trichterförmige Glasgefäße gefüllt, die eine geeichte, auf 0,01 ml genaue Skalierung aufwiesen. Die Lösungen bzw. Dispersionen wurden dann zur Sedimentation in Ruhe stengelassen. Nach 24 h wurde das Sedimentationsvolumen mit Hilfe der geeichten ml-Skalierung abgelesen.

[0139] Das erfindungsgemäße Mittel E ergab ein Sedimentvolumen pro Liter von 0,15 ml, das des Vergleichsmittels V ein Sedimentvolumen pro Liter von 2,50 ml.

2. Ablagerungsverhalten

[0140] Zur Bestimmung des Ablagerungsverhaltens im "Black Fabric Test" wurden 8 g des Mittels E oder V bei 20 °C in 1 l Leitungswasser der Härte 16 °dH unter Rühren (1,5 Minuten, 800 U/min mit Laborrührer/Propeller-Rührkopf 1,5 cm vom Boden des Gefäßes entfernt zentriert) aufgelöst, bzw. dispergiert. Die entstandenen Lösungen bzw. Dispersionen wurden durch schwarzes Gewebe filtriert. Dazu wurde das Gewebe zwischen einem Frittenboden und einem senkrecht befestigten Glasrohr mit 5 cm Durchmesser eingespannt, so daß eine Filteroberfläche mit einem Durchmesser von 5 cm vorlag. Die Filtration fand allein unter Wirkung der Schwerkraft statt. Bei dem Gewebe handelte es sich um Baumwollrippenstrick aus 100 % Baumwolle mit den Kantenabmessungen 16 cm . 16 cm und einem Gewicht von 8,5 g. Die Filtrerrückstände wurde auf dem Gewebe belassen, getrocknet und von 3 verschiedenen Personen gemäß Tabelle 2 optisch begutachtet und dementsprechend benotet. Kriterium der Benotung war der Grad der Bedeckung der Filteroberfläche mit Filtrerrückstand. Die Noten der 3 verschiedenen Personen wurden addiert und durch 3 geteilt.

Tabelle 2: Benotung des Filtrerrückstandes durch optische Begutachtung.

optischer Eindruck	Note
Kein Rückstand	0

(fortgesetzt)

optischer Eindruck**Note**

	Wenig Rückstand	1
5	gut sichtbarer Rückstand	2
	gut sichtbarer Rückstand, der mehr als die Hälfte der Filteroberfläche bedeckt	3
	Fast vollständige Bedeckung mit Rückstand	4
	Vollständige, geschlossene Bedeckung mit Rückstand	5
10	Sehr starke Bedeckung mit Rückstand	6

[0141] Der Filterrückstand des erfindungsgemäßen Mittels **E** wurde im Schnitt mit der Note 1 beurteilt, das des Vergleichsmittels **V** mit der Note 6.

3. Schaumverhalten

[0142] Das Schaumverhalten wurde mit einer Waschmaschine der Firma Miele (Typ W 918, ohne fuzzy logic) bestimmt. Dazu wurden 100 g der Mittel **E** oder **V** dosiert und 22 Wasser der Härte 16 °dH verwendet. Die Waschmaschine wurde mit 2,0 kg sauberer, standardisierter Füllwäsche im Pflegeleicht/Fein-Programm betrieben. Der Schaum wurde entsprechend der nachfolgenden Tabelle mit Noten beurteilt.

Tabelle 3: Benotung des Schaums nach optischer Begutachtung.

Note	
0	Kein Schaum
1	Schaumstand unter Rand des Bullauges
2	Schaumstand: Hälfte des Bullauges
3	Schaumstand 2/3 des Bullauges
4	Bullaue voll Schaum
5	Waschmaschine voll Schaum, aber noch unterhalb Einspülkammer
6	Schaum in der Einspülkammer

[0143] Die Beurteilung der Schaumhöhe mit einer Schaumnote erfolgte jeweils beim Stillstand der Waschmaschine, und zwar während des Waschgangs, beim Verdünnen (nach dem Wasserzulauf), beim 1., 2. und 3. Spülen (jeweils nach dem Wasserzulauf).

Tabelle 4: Beurteilung des Schaumverhaltens in Form von Schaumnoten.

	Waschgang	Verdünnen	1. Spülen	2. Spülen	3. Spülen
E	6	2	1	1	0,5
V	6	5	5	5	2

[0144] Man kann erkennen, daß das erfindungsgemäße Mittel **E** wie gewünscht eine hohe Schaumnote beim Waschen aufwies, wodurch das Waschgut geschont wurde, und eine niedrige Schaumnote nach dem letzten Ausspülen, was einer guten Ausspülbarkeit gleich kommt. Das Vergleichsmittel **V** dagegen wies zwar ebenfalls eine günstig hohe Schaumnote beim Waschen auf, diese war jedoch nach dem letzten Ausspülen immer noch inakzeptabel hoch, was einer schlechten Ausspülbarkeit gleich kommt.

[0145] Zusammenfassend läßt sich also feststellen, daß das erfindungsgemäße Mittel ein geringeres Sedimentvolumen aufwies als das Vergleichsmittel, d.h. es enthielt weniger schwerlösliche Bestandteile. Sowohl das Ablagerungsverhalten als auch das Schaumverhalten vor allem beim Spülen wurden beim erfindungsgemäßen Mittel besser benotet als beim Vergleichsmittel. Während also beim eigentlichen Waschvorgang ausreichend Schaum vorhanden ist, um eine schonende Reinigung auch empfindlicher Textilien zu gewährleisten, ist die Schaumnote nach den Spülgängen sehr gering, der Schaum läßt sich also gut ausspülen; gleichzeitig bilden sich nur in wesentlich geringerem Maße als beim Vergleichsmittel unerwünschte Ablagerungen auf dem Waschgut. Durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Builder-

systems wird demzufolge sowohl das Schaum- als auch das Ablagerungsverhalten positiv beeinflusst.

Patentansprüche

1. Teilchenförmiges, Builder-haltiges, aber Aluminosilicat-, Silicat- und Phosphat-freies, **Tensidsystem-haltiges** Wasch- oder Reinigungsmittel, dessen wäßrige Dispersion unter den Bedingungen 8 g / l, 20 °C, 16 °d einen pH-Wert im Bereich von 7,0 bis 9,0 besitzt, wobei das Mittel
 - (a) 15 bis 35 Gew.-% eines Buildersystems und
 - (b) 5 bis 25 Gew.-% eines Tensidsystems, welches wenigstens ein Aniontensid und wenigstens ein Niotensid enthält, umfaßt,**dadurch gekennzeichnet, daß** es beim Dispergieren in Leitungswasser unter den Bedingungen 8 g / l, 20 °C, 16 °d, 20 min Rühren, Sedimentationszeit 24 h ein Sedimentationsvolumen von höchstens 0,5 ml aufweist.
2. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es beim Dispergieren in Leitungswasser (8 g / l, 20 °C, 16 °d, 20 min Rühren, Sedimentationszeit 24 h) ein Sedimentationsvolumen von höchstens 0,2 ml und bevorzugt 0 ml aufweist.
3. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** dessen wäßrige Dispersion (8 g / l, 20 °C, 16 °d) einen pH-Wert im Bereich von 7,5 bis 8,5 besitzt.
4. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** es
 - (a) 20 bis 30 Gew.-%, eines Buildersystems und
 - (b) 10 bis 20 Gew.-%, eines Tensidsystems enthält.
5. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Buildersystem
 - (a) 35 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 60 Gew.-%, wenigstens einer Alkalitätsquelle,
 - (b) 25 bis 65 Gew.-%, bevorzugt 35 bis 45 Gew.-%, wenigstens eines pH-Kontrollmittels,
 - (c) 0,5 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 7,5 Gew.-%, wenigstens eines organischen Co-Builders,
 - (d) 0 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 2 Gew.-%, wenigstens eines Komplexbildners, jeweils bezogen auf das gesamte Buildersystem, enthält.
6. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei der Alkalitätsquelle um Alkalimetallcarbonat, Alkalimetallhydrogencarbonat und/oder Alkalimetallsesquicarbonat handelt, bevorzugt um Natriumhydrogencarbonat und/oder Natriumcarbonat und/oder Natriumsesquicarbonat, besonders bevorzugt um Natriumcarbonat und gegebenenfalls Hydrogencarbonat.
7. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei dem pH-Kontrollmittel um wenigstens eine monomere organische Polycarbonsäure handelt.
8. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die monomere organische Polycarbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren und/oder Nitrilotriessigsäure und/oder deren Salzen, bevorzugt aus der Gruppe Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure und/oder Glutonsäure und/oder deren Salzen, wobei Citronensäure und/oder deren Salze besonders bevorzugt sind.
9. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei dem organischen Co-Builder um wenigstens eine polymere Polycarbonsäure und/oder deren teilweise oder vollständig neutralisierten Metall- und/oder Ammoniumsalz(e), bevorzugt deren Alkalimetallsalz(e), besonders bevorzugt deren Natriumsalz(e) und/oder Mischungen daraus, handelt.
10. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei der polymeren Polycarbonsäure und/oder deren teilweise oder vollständig neutralisierten Metall- und/oder Ammoniumsalz(e) um Polyacrylate mit einer Molmasse von 1000 bis 20000 g/mol, vorzugsweise von 1000 bis 10000 g/mol und besonders

bevorzugt von 1200 bis 8000 g/mol, und/oder um copolymere Polycarbonsäuren mit Molmassen von 20000 bis 90000 g/mol, insbesondere von 30000 bis 80000 g/mol, handelt.

11. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Komplexbildner wenigstens ein Phosphonat enthalten ist.

12. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Tensidsystem

- (a) 60 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 90 Gew.-%, wenigstens eines Aniontensids,
- (b) 5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, wenigstens eines Niotensides, jeweils bezogen auf das gesamte Tensidsystem, enthält.

13. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Aniontenside ausgewählt sind aus der Gruppe lineare C₁₀₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, C₁₂₋₁₈-Disulfonate, C₁₂₋₁₈-Alkansulfonate, C₈₋₂₀-Sulfofettsäureester, sulfierte C₆₋₂₂-Fettsäureglycerinester, C₁₂₋₁₈-Alk(en)ylsulfate, C₁₀₋₂₀-Oxoalk(en)ylsulfate, 2,3-Alkylsulfate, C₇₋₂₁-Fettalkohol(glycolether)_{3,5}Sulfate, C₈₋₁₈-Alkylsulfobemsteinsäureester, Sarkoside, Sarkosinate, C₁₂₋₂₂-Fettsäureseifen, bevorzugt aus der Gruppe lineare C₁₀₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, C₁₂₋₂₂-Fettsäureseifen.

14. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Niotenside ausgewählt sind aus der Gruppe C₈₋₁₈-Fettalkohole 1-12 EO, Alkylglycoside der Formel RO(G)₁₋₁₀, C₁₂₋₁₈-Fettsäure-C₁₋₄-alkyl(glycolether)₅₋₁₂ester, Aminoxide, Polyhydroxyfettsäureamide, bevorzugte Niotenside sind jedoch C₈₋₁₈-Fettalkohole 1-12 EO.

15. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** es teilchenförmig vorliegt, bevorzugt in Form von Pulvern, Extrudaten, Granulaten und/oder Mischungen daraus, besonders bevorzugt in Form von Pulvern.

16. Verwendung des Wasch- oder Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 15 zum Waschen oder Reinigen von Textilien, bevorzugt von empfindlichen Textilien.

17. Verwendung nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei den empfindlichen Textilien um Textilien aus Wolle, Baumwolle, Seide, Leinen, Viskose und/oder Mischgeweben aus diesen, bevorzugt um Wolle, handelt.

18. Verwendung nach Anspruch 16 oder 17 zur Reduzierung von Ablagerungen beim Waschen oder Reinigen von Textilien, insbesondere beim Waschen oder Reinigen von empfindlichen Textilien.

19. Verwendung nach einem der Ansprüche 16 bis 18 in einer maschinellen Wäsche bei Temperaturen von 20 bis 60 °C, vorzugsweise von 30 bis 40 °C, oder in der manuellen Wäsche bei Temperaturen von 15 bis 40 °C, vorzugsweise von 20 bis 35 °C.

20. Verfahren zum Waschen oder Reinigen von Textilien, insbesondere von empfindlichen Textilien, **dadurch gekennzeichnet, daß**

- (a) ein Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 in Wasser aufgelöst wird,
- (b) das oder die Textilien mit der wäßrigen Lösung des Mittels in Kontakt gebracht wird bzw. werden,
- (c) die wäßrige Lösung des Wasch- oder Reinigungsmittels an dem Textil oder den Textilien vorbeigeführt wird oder umgekehrt,
- (d) die wäßrige Lösung des Wasch- oder Reinigungsmittels von dem Textil oder den Textilien entfernt wird, wobei mehrfach mit frischem Leitungswasser nachgespült, also ausgespült wird, und
- (e) das Textil getrocknet wird oder die Textilien getrocknet werden.

Claims

1. Particulate, builder-containing, but aluminosilicate-, silicate- and phosphate-free, surfactant-containing washing or cleaning composition whose aqueous dispersion, under the conditions of 8 g/l, 20°C, 16°d, has a pH in the range of 7.9 to 9.0, the composition comprising

- (a) 15 up to 35% by weight of a builder system and
- (b) 5 up to 25% by weight of a surfactant system which comprises at least one anionic surfactant and a least one nonionic surfactant,

characterized in that it has a sedimentation volume of at most 0.5 ml when dispersed in tap water under the conditions of 8 g/l, 20°C, 16°d, stirring for 20 min, sedimentation time 24 h.

2. Washing or cleaning composition according to Claim 1, **characterized in that** it has a sedimentation volume of at most 0.2 ml and preferably 0 ml when dispersed in tap water (8 g/l, 20°C, 16°d, stirring for 20 min, sedimentation time 24 h).

3. Washing or cleaning composition according to Claim 1 or 2, **characterized in that** its aqueous dispersion (8 g/l, 20°C, 16°d) has a pH in the range of 7.5 to 8.5.

4. Washing or cleaning composition according to one of Claims 1 to 3, **characterized in that** it comprises

- (a) 20 to 30% by weight, of a builder system and
- (b) 10 to 20% by weight, of a surfactant system.

5. Washing or cleaning composition according to Claim 4, **characterized in that** the builder system comprises

- (a) 35 to 75% by weight, preferably 50 to 60% by weight, of at least one alkalinity source,
- (b) 25 to 65% by weight, preferably 35 to 45% by weight, of at least one pH control agent,
- (c) 0.5 to 12% by weight, preferably 3 to 7.5% by weight, of at least one organic cobuilder,
- (d) 0 to 3% by weight, preferably 0 to 2% by weight, of at least one complexing agent, based in each case on the overall builder system.

6. Washing or cleaning composition according to Claim 5, **characterized in that** the alkalinity source is alkali metal carbonate, alkali metal hydrogencarbonate and/or alkali metal sesquicarbonate, preferably sodium hydrogencarbonate and/or sodium carbonate and/or sodium sesquicarbonate, more preferably sodium carbonate and optionally hydrogencarbonate.

7. Washing or cleaning composition according to Claim 5 or 6, **characterized in that** the pH control agent is at least one monomeric organic polycarboxylic acid.

8. Washing or cleaning composition according to Claim 7, **characterized in that** the monomeric organic polycarboxylic acid is selected from the group of citric acid, adipic acid, succinic acid, glutaric acid, malic acid, tartaric acid, maleic acid, fumaric acid, sugar acids, aminocarboxylic acids and/or nitrilotriacetic acid and/or salts thereof, preferably from the group of citric acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid and/or gluconic acid and/or salts thereof, particular preference being given to citric acid and/or salts thereof.

9. Washing or cleaning composition according to one of Claims 1 to 8, **characterized in that** the organic cobuilder is at least one polymeric polycarboxylic acid and/or its partly or completely neutralized metal and/or ammonium salt(s), preferably its alkali metal salt(s), more preferably its sodium salt(s) and/or mixtures thereof.

10. Washing or cleaning composition according to Claim 9, **characterized in that** the polymeric polycarboxylic acid and/or its partly or completely neutralized metal and/or ammonium salt(s) are polyacrylates having a molar mass of 1000 to 20 000 g/mol, preferably of 1000 to 10 000 g/mol and more preferably of 1200 to 8000 g/mol, and/or copolymeric polycarboxylic acids with molar masses of 20 000 to 90 000 g/mol, in particular of 30 000 to 80 000 g/mol.

11. Washing or cleaning composition according to one of Claims 1 to 10, **characterized in that** at least one phosphonate is present as a complexing agent.

12. Washing or cleaning composition according to one of Claims 1 to 11, **characterized in that** the surfactant system comprises

- (a) 60 to 95% by weight, preferably 70 to 90% by weight, of at least one anionic surfactant,
- (b) 5 to 25% by weight, preferably 10 to 20% by

weight, of at least one nonionic surfactant, based in each case on the overall surfactant system.

13. Washing or cleaning composition according to Claim 12, **characterized in that** the anionic surfactants are selected from the group of linear C₁₀₋₁₃-alkylbenzenesulphonates, C₁₂₋₁₈-disulphonates, C₁₂₋₁₈-alkanesulphonates, C₈₋₂₀- α -sulpho fatty acid esters, sulphated C₆₋₂₂ fatty acid glyceryl esters, C₁₂₋₁₈-alk(en)yl sulphates, C₁₀₋₂₀-oxoalk(en)yl sulphates, 2,3-alkyl sulphates, C₇₋₂₁ fatty alcohol (glycol ether)_{3,5} sulphates, C₈₋₁₈-alkylsulphosuccinic esters, sarcosides, sarcosinates, C₁₂₋₂₂ fatty acid soaps, preferably from the group of linear C₁₀₋₁₃-alkylbenzenesulphonates, C₁₂₋₂₂ fatty acid soaps.
14. Washing or cleaning composition according to Claim 12 or 13, **characterized in that** the nonionic surfactants are selected from the group of C₈₋₁₈ fatty alcohols 1-12 EO, alkylglycosides of the formula RO(G)₁₋₁₀, C₁₂₋₁₈ fatty acid C₁₋₄-alkyl (glycol ether)₅₋₁₂ esters, amine oxides, polyhydroxy fatty acid amides, but preferred nonionic surfactants are C₈₋₁₈ fatty alcohols 1-12 EO.
15. Washing or cleaning composition according to one of Claims 1 to 14, **characterized in that** it is present in particulate form, preferably in the form of powders, extrudates, granules and/or mixtures thereof, more preferably in the form of powders.
16. Use of the washing or cleaning composition according to one of Claims 1 to 15 for washing or cleaning textiles, preferably sensitive textiles.
17. Use according to Claim 16, **characterized in that** the sensitive textiles are textiles made of wool, cotton, silk, linen, viscose and/or blend fabrics thereof, preferably wool.
18. Use according to Claim 16 or 17 for reducing deposits in the washing or cleaning of textiles, especially in the washing or cleaning of sensitive textiles.
19. Use according to one of Claims 16 to 18 in a machine wash at temperatures of 20 to 60°C, preferably of 30 to 40°C, or in a manual wash at temperatures of 15 to 40°C, preferably of 20 to 35°C.
20. Process for washing or cleaning textiles, especially sensitive textiles, **characterized in that**
 - (a) a washing or cleaning composition according to one of Claims 1 to 16 is dissolved in water,
 - (b) the textile(s) is or are contacted with the aqueous solution of the composition,
 - (c) the aqueous solution of the washing or cleaning composition is conducted past the textile or the textiles or vice versa,
 - (d) the aqueous solution of the washing or cleaning composition is removed from the textile or the textiles, and is rinsed, i.e. rinsed out, repeatedly with fresh tap water, and
 - (e) the textile is dried or the textiles are dried.

Revendications

1. Agent de lavage ou de nettoyage en forme de particules contenant un système tensioactif et un builder mais exempt de silicate d'aluminium, de silicates et de phosphates, dont la dispersion aqueuse présente un pH compris entre 7,0 et 9,0 dans les conditions qui comprennent 8 g/l, 20°C, 16°d, l'agent comprenant
 - (a) 15 jusqu'à 35% en poids d'un système de builder, et
 - (b) 5 jusqu'à 25% en poids d'un système tensioactif qui contient au moins un tensioactif anionique et au moins un tensioactif non ionique,

caractérisé en ce qu'il présente, après dispersion dans de l'eau du robinet, dans les conditions qui comprennent 8 g/l, 20°C, 16°d, 20 minutes d'agitation, après 24 heures de sédimentation, un volume de sédiments de maximum 0,5 ml.
2. Agent de lavage ou de nettoyage selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** présente après dispersion dans de l'eau du robinet (8 g/l, 20°C, 16°d, 20 minutes d'agitation, 24 heures de sédimentation) un volume de sédiments de maximum 0,2 ml et de préférence, de 0 ml.

3. Agent de lavage ou de nettoyage selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** sa dispersion aqueuse (8 g/l, 20°C, 16°d) présente un pH compris entre 7,5 et 8,5.
- 5 4. Agent de lavage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'il** contient
 - (a) 20 à 30 % en poids, d'un système builder et
 - (b) 10 à 15 % en poids, d'un système tensioactif.
- 10 5. Agent de lavage ou de nettoyage selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le système builder contient
 - (a) 35 à 75 % en poids, de préférence 50 à 60 % en poids, d'au moins une source d'alcalinité,
 - (b) 25 à 65 % en poids, de préférence 35 à 45 % en poids, d'au moins un régulateur de pH,
 - (c) 0,5 à 12 % en poids, de préférence 3 à 7,5 % en poids, d'au moins un co-builder organique,
 - (d) 0 à 3 % en poids, de préférence 0 à 2 % en poids, d'au moins un agent complexant, toujours par rapport
 - 15 au système builder entier.
- 20 6. Agent de lavage ou de nettoyage selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** la source d'alcalinité est constituée par du carbonate de métal alcalin, de l'hydrogénocarbonate de métal alcalin et/ou du sesquicarbonate de métal alcalin, de préférence de l'hydrogénocarbonate de sodium et/ou du carbonate de sodium et/ou du sesquicarbonate de sodium, de manière particulièrement préférée du carbonate de sodium et le cas échéant de l'hydrogénocarbonate.
- 25 7. Agent de lavage ou de nettoyage selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce qui concerne le régulateur de pH il s'agit d'au moins un acide polycarboxylique organique monomère.
- 30 8. Agent de lavage ou de nettoyage selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** l'acide polycarboxylique organique monomère est choisi dans le groupe comprenant l'acide citrique, l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide malique, l'acide tartrique, l'acide maléique, l'acide fumarique, les acides sacchariques, des acides aminocarboxyliques et/ou l'acide nitrilotriacétique et/ou leurs sels, de préférence dans le groupe comprenant l'acide citrique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique et/ou l'acide gluconique et/ou leurs sels, l'acide citrique et/ou ses sels étant particulièrement préférés.
- 35 9. Agent de lavage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qui concerne le co-builder organique il s'agit d'au moins un acide polycarboxylique polymère et/ou de son/ses sel(s) métallique(s) et/ou d'ammonium partiellement ou complètement neutralisé(s), de préférence de son/ses sel(s) de métal alcalin, de manière particulièrement préférée son/ses sel(s) de sodium et/ou des mélanges de ceux-ci.
- 40 10. Agent de lavage ou de nettoyage selon la revendication 9, caractérisé en ce qui concerne l'acide polycarboxylique polymère et/ou son/ses sel(s) métallique(s) et/ou d'ammonium partiellement ou complètement neutralisé(s) il s'agit de polyacrylate(s) ayant une masse molaire de 1000 à 20 000 g/mole, de préférence de 1000 à 10 000 g/mole et de préférence en particulier de 1200 à 8 000 g/mole et/ou d'acides polycarboxyliques copolymères ayant des masses molaires de 20 000 à 90 000 g/mole, en particulier de 30 000 à 80 000 g/mole.
- 45 11. Agent de lavage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'en** tant qu'agent complexant, il contient au moins un phosphonate.
- 50 12. Agent de lavage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** le système tensioactif contient
 - (a) 60 à 95 % en poids, de préférence 70 à 90 % en poids, d'au moins un tensioactif anionique,
 - (b) 5 à 25 % en poids, de préférence 10 à 20 % en poids, d'au moins un tensioactif non ionique, toujours par rapport au système tensioactif complet.
- 55 13. Agent de lavage ou de nettoyage selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** les tensioactifs anioniques sont sélectionnés dans le groupe comprenant les sulfonates d'alkylbenzènes en C₁₀ à C₁₃, les disulfonates en C₁₂ à C₁₈, les sulfonates d'alcanes en C₁₂ à C₁₈, les esters d'acides gras sulfonés en C₈ à C₂₀, les esters glycéryliques d'acide gras en C₆ à C₂₂ sulfonés, les sulfates d'alkyle ou d'alcényle en C₁₂ à C₁₈, les sulfates d'oxoalkyle ou d'oxoalcényle en C₁₀ à C₂₀, les 2,3-alkylsulfates, les sulfates de (glycoléther)_{3,5} d'alcool gras en C₇ à C₂₁, les esters d'acide alkylsulfosuccinique en C₈ à C₁₈, les sarcosides, les sarcosinates, les savons d'acides gras en C₁₂ à C₂₂,

de préférence dans le groupe comprenant les sulfonates linéaires d'alkylbenzène en C₁₀ à C₁₃, les savons d'acides gras en C₁₂ à C₂₂.

- 5 14. Agent de lavage ou de nettoyage selon la revendication 12 ou 13, **caractérisé en ce que** les tensioactifs non ioniques sont choisis dans le groupe comprenant des alcools gras en C₈ à C₁₈ qui contiennent 1 à 12 EO, des alkylglycosides de formule RO(G)₁₋₁₀, des esters d'acides gras en C₁₂ à C₁₈ -(alkyle en C₁ à C₄)(glycoléthers)₅₋₁₂, des aminoxydes, des amides d'acide gras polyhydroxylés, les tensioactifs non ioniques préférés étant cependant des alcools gras en C₈ à C₁₈ comprenant 1 à 12 EO.
- 10 15. Agent de lavage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce qu'il se** présente sous forme de particules, de préférence sous forme de poudre, d'extrudat, de granules et/ou de mélanges de ceux-ci, de manière particulièrement préférée sous forme de poudres.
- 15 16. Utilisation de l'agent de lavage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 pour laver ou nettoyer des matières textiles, de préférence des matières textiles délicates.
17. Utilisation selon la revendication 16, caractérisée en ce qui concerne les matières textiles délicates il s'agit de matières textiles en laine, en coton, en soie, en lin, en viscose et/ou mélanges de ceux-ci, de préférence de laine.
- 20 18. Utilisation selon la revendication 16 ou 17 pour réduire les dépôts lors du lavage ou du nettoyage de matières textiles, notamment lors du lavage ou du nettoyage de matières textiles délicates.
- 25 19. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 16 à 18 dans un bain de lavage en machine, à une température comprise entre 20 et 60°C, de préférence entre 30 et 40°C, ou dans un bain de lavage à la main, à une température comprise entre 15 et 40°C, de préférence entre 20 et 35°C.
20. Procédé de lavage ou de nettoyage de matières textiles, notamment de matières textiles délicates, **caractérisé en ce que**
 - 30 (a) un agent de lavage ou de nettoyage selon l'une des revendications 1 à 16 est dissous dans de l'eau,
 - (b) la ou les matières textiles sont mises en contact avec la solution aqueuse de l'agent,
 - (c) la solution aqueuse de l'agent de lavage ou de nettoyage est passée sur la ou les matière(s) textile(s) ou inversement,
 - (d) la solution aqueuse de l'agent de lavage ou de nettoyage est éliminée de la ou des matière(s) textile(s), en
 - 35 rinçant plusieurs fois avec de l'eau du robinet fraîche, c'est-à-dire jusqu'à rinçage complet,
 - (e) la ou les matière(s) textile(s) sont séchée(s).

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentedokumente

- US 3912649 A [0007]
- US 3956467 A, O. L. Bertorelli [0007]
- US 3971727 A [0007]
- EP 0444415 A, Hoechst [0007]
- DE 2240309 A, Unilever [0008]
- WO 96117045 A, Henkel [0009]
- WO 9820105 A, Procter&Gamble [0010]
- WO 0039261 A, Henkel [0011]
- WO 0018859 A, Procter & Gamble [0013]
- WO 9827189 A [0017]
- WO 922489 A [0053]
- DE 4311440 [0053]
- EP 0757094 A [0053]
- WO 0194514 A [0053]
- WO 0192449 A [0053]
- WO 0188077 A [0053]
- WO 0146371 A [0053]
- WO 0144423 A [0053]
- US 3234258 A [0061]
- US 5075041 A [0061]
- JP 58217598 A [0069]
- WO 9013533 A [0069]
- WO 9507331 A [0074]
- WO 9102792 A [0088]
- WO 9221760 A [0088]
- WO 9523221 A [0088]
- DE 10121463 [0088]
- DE 10153792 [0088]
- DE 10162727 [0088]
- DE 10163883 [0088]
- DE 10163884 [0088]
- DE 10162728 [0088]
- WO 0210356 A [0091]
- EP 0113278 W [0091]
- DE 10131441 [0091]
- DE 10138753 [0091]
- WO 9714804 A [0095]
- WO 9634092 A [0095]
- WO 9906573 A [0096]
- WO 9512655 A [0104]
- WO 9219707 A [0104]
- US 5972873 A [0104]
- WO 9813460 A [0104]
- EP 583534 A [0104]
- WO 9300418 A [0104]
- EP 378261 A [0105]
- WO 9705227 A [0105] [0107]
- DE 19650537 [0105]
- WO 9718287 A [0105]
- EP 965268 A [0106]
- EP 028865 A [0106]
- EP 378262 A [0106]
- WO 9943780 A [0107]
- WO 9700932 A [0107]
- EP 828762 A [0107]
- EP 702712 A [0107]
- EP 587550 A [0107]
- EP 581751 A [0107]
- WO 9743377 A [0107]
- WO 9845396 A [0107]
- WO 9817764 A [0107]
- EP 780466 A [0108]
- EP 080748 A [0108]
- EP 080223 A [0108] [0109]
- EP 533239 A [0108]
- EP 656058 A [0108]
- WO 9631589 A [0109]
- EP 126505 A [0109]
- WO 9813462 A [0109]
- WO 9813459 A [0109]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **A. G. GOMALL ; C. S. BARDAWILL ; M.M. DAVID.**
J. Biol. Chem., 1948, vol. 177, 751-766 [0087]