



(11) **EP 2 036 973 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
18.03.2009 Patentblatt 2009/12

(21) Anmeldenummer: **08015155.8**

(22) Anmeldetag: **27.08.2008**

(51) Int Cl.:
C11D 1/825 (2006.01) **C11D 1/835** (2006.01)
C11D 1/62 (2006.01) **C11D 1/42** (2006.01)
C11D 1/44 (2006.01) **C11D 1/722** (2006.01)
C11D 1/72 (2006.01)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA MK RS

(30) Priorität: **07.09.2007 EP 07017536**

(71) Anmelder: **Cognis IP Management GmbH
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **Wachter, Rolf**
40595 Düsseldorf (DE)
• **Weuthen, Manfred**
40764 Langenfeld (DE)
• **Kischkel, Ditmar**
40789 Monheim (DE)
• **Bonastre, Nuria**
08210 Barberadel Vallés (Barcelona) (ES)
• **Sanchez, Agustin**
08921 Santa Coloma (ES)
• **Denizligil, Selcuk**
81060 Istanbul (TR)

(54) **Tensidsysteme**

(57) Die vorliegende Anmeldung beschreibt Tensidsysteme aus quaternierten kationischen Tensiden, ethoxylierten Aminen und/oder alkoxylierten Fettalkoholen jeweils in Kombination mit ethoxylierten Fettalkoholen

und deren Verwendung als Waschkraftverstärker für Waschmittel, vorzugsweise zur Verbesserung der Kaltwascheigenschaften der Waschmittel.

EP 2 036 973 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von ausgewählten Tensidsystemen zur Verbesserung der Kaltwascheigenschaften von Waschmitteln. Weiterhin sind auch Waschmittel, die diese Tensidsysteme enthalten, umfasst.

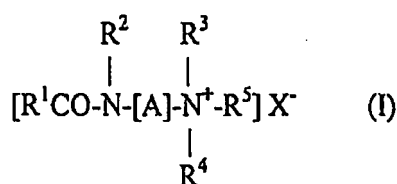
[0002] Bei Waschmitteln zeichnet sich auf Seiten der Verbraucher ein deutlicher Trend zu niedrigeren Waschttemperaturen ab. Aufgrund der hohen Energiepreise ist eine Absenkung der Temperatur beim Waschen erforderlich. Dabei sollen möglichst tiefe Temperaturen erreicht werden, vorzugsweise soll Wasser direkt unbeheizt aus der Leitung geeignet sein, um die an sich übliche Waschleistung, die der Verbraucher von Waschmitteln verlangt, zu erzielen. Die Waschmittelhersteller haben diesen Trend durch Verwendung spezieller Enzyme, soil-release-Polymere oder neuen Bleichaktivatoren bereits ansatzweise Rechnung getragen. Allerdings sind z.B. Bleichaktivatoren nur in pulverförmigen Produkten oder Granulaten einsetzbar und ihre Wirkung ist auf spezifische Anschmutzungen beschränkt. Auch bei den Enzymen findet man nur ein eingeschränktes Wirkungsspektrum auf spezielle Anschmutzungen. Außerdem ist die Enzymaktivität eine Funktion der Temperatur, so dass bei niedrigeren Temperaturen, insbesondere solchen um 20°C herum, die Wirkung von Enzymsystemen deutlich nachlässt. Insbesondere lipophilisierenden Anschmutzungen, z.B. Hautfett, Motorenöl, Fette und Wachse oder auch Kosmetika, besteht ein deutlicher Verbesserungsbedarf bei Waschsyste-

men, die bei niedrigeren Temperaturen, d.h. bei Temperaturen unter 30°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C und weniger noch ein ausreichendes Waschergebnis erzielen können. Die an sich weit verbreitete und leistungsstarke Kombination von Alkylbenzolsulfonaten Sulfaten mit ethoxylierten Fettalkoholen reicht ebenfalls nicht aus um diese Aufgabe vollständig zu lösen.

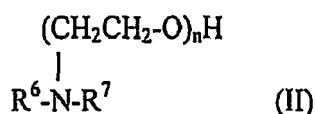
[0003] Es besteht daher in der Fachwelt ein konstantes Interesse daran, bestehende Waschsyste-
me in Bezug auf ihre Tieftemperaturleistung zu verbessern.

[0004] Es wurde nun gefunden, dass die Kombination von bestimmten ausgewählten quaternierten oder nicht-ioni-
schen Tensiden mit ethoxylierten Fettalkoholen geeignet sind, Waschsyste-
me zur Verfügung zu stellen, die auch bei niedrigeren Temperaturen von 20°C und weniger ein ausreichendes Waschergebnis hervorrufen.

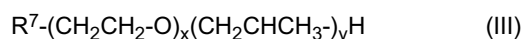
[0005] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung betrifft daher die Verwendung von Tensiden gemäß den allgemeinen Formeln (I), (II) und/oder (III)



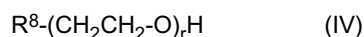
wobei R¹CO einen gesättigten oder ungesättigten, ethoxylierten Hydroxyacylrest mit 16 bis 22 C-Atomen und 1 bis 50 Ethylenoxid-Einheiten bedeutet, A für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, R², R³, und R⁴ unabhängig voneinander einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, oder für ein Wasserstoffatom stehen, R⁵ einen Alkyl- oder Benzylrest bedeutet und X für Halogen, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht;



in der R⁶ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 24 C-Atomen steht und R⁷ entweder für einen Rest $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_m\text{H}$ oder für einen verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 24 C-Atomen steht, und n und m jeweils unabhängig voneinander Zahlen von 1 bis 10 bedeuten kann;



wobei R⁷ für einen gesättigten, ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen steht und x und y jeweils Werte von 1 bis 10 einnehmen kann; in Kombination mit ethoxylierten Fettalkoholen der allgemeinen Formel (IV)



wobei R⁸ für einen gesättigten, ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen steht, und der Index r Zahlen von 1 bis 10 bedeutet;

zur Verbesserung der Waschkraft von Waschmitteln bei Temperaturen von kleiner/gleich 30 °C, vorzugsweise kleiner/gleich 20 °C.

[0006] Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, Waschmittel (in flüssiger oder fester Form) bereit zustellen, die auch bei niedrigen Temperaturen von kleiner/gleich 30 °C und insbesondere kleiner/gleich 20 °C eine verbesserter Waschkraft haben, d.h. dass solche Waschmittel vorzugsweise gleiche Waschergebnisse zeigen, wie Waschmittel, die die an sich bekannte Tensidkombination aus Alkylbenzolsulfat (ABS) und ethoxylierten Fettalkoholen im Gewichtsverhältnis 1 : enthalten. Die erfindungsgemäßen Tensidsysteme wirken also als sog. "Booster", sie könne daher Additiv in bestehende Rezepturen eingearbeitet werden oder, vorzugsweise als alleiniges Tensidsystem die an sich übliche Kombination aus ABS und Fettalkoholethoxylaten ersetzen. Die Waschkraft wird hierbei über Vergleiche der Remission von verschmutzten Testgeweben vor und nach dem Waschprozess ermittelt.

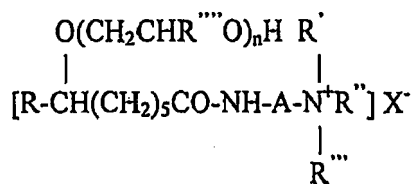
[0007] Bevorzugte Temperaturbereiche, in denen die Tensidsysteme zu einer Verbesserung der Waschleistung führen sollen liegen im Bereich von kleiner/gleich 30 °C. Bevorzugt ist der Bereich von kleiner/gleich 30 °C bis 10 °C, wobei der Temperaturbereich von 10 bis 25 °C und hier insbesondere von 10 bis kleiner/gleich 20 °C besonders bevorzugt ist. Ein besonders bevorzugter Bereich liegt zwischen 10 und 20 °C.

[0008] Als Referenz für die erfindungsgemäßen Tensidsysteme dient vorzugsweise die Mischung aus Dodecylbenzolsulfonat und einem durchschnittlich 7 Ethylenoxideinheiten enthaltender Fettalkohol mit 12 bis 18 C-Atomen im Mengenverhältnis (w/w) von 1 : 1.

[0009] Die Tensidsysteme der vorliegenden Erfindung verhelfen einem Waschmittel zu einer Waschkraft bei 20 °C, die vergleichbar ist mit dem gleichen Waschmittel, dass aber das Referenzsystem enthält und dessen Waschleistung aber bei 60 °C gemessen worden ist. Die Waschleistung definiert sich hierbei insbesondere über Remissionsdifferenzmessungen an gewaschenen und nicht gewaschenen Textgeweben, z.B. aus Baumwolle oder Polyester bzw. Mischgeweben und unterschiedlichen Anschmutzungen.

[0010] Die Verbindungen der Formel (I) sind an sich bekannt, z.B. aus der EP 0 992 488 A2. Es handelt sich um quarternierte Amidoamine, z.B. hergestellt aus ethoxyliertem Ricinusöl und Dimethylaminopropyl. In der EP 1 642 887 A1 werden derartige Tenside und deren Verwendung in kosmetischen Mitteln beschrieben. In der EP 0 992 448 A2 wird auch ein Verfahren zu deren Herstellung der Verbindungen der Formel (I) beschrieben bei dem man vorzugsweise a) Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl mit Diaminen umsetzt, b) die resultierende Amidoamine mit Benzylhalogeniden bzw. Alkylhalogeniden, -sulfaten oder -phosphaten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen quaterniert, und c) die resultierenden quaternierten Produkte mit - bezogen auf die Hydroxylgruppen im Acylrest - 1 bis 50 Mol Ethylenoxid ethoxyliert. Die Ethoxylierung kann auch auf der Stufe der Amidoamine oder der quartären Ammoniumverbindungen durchgeführt werden. Vorzugsweise legt man jedoch die Triglyceride zusammen mit 0,5 bis 2,5 Gew.-% Katalysator (z. B. Natriummethylat oder calcinierter Hydrotalcit) in einen Rührautoklaven vor, evakuiert und gibt bei Temperaturen im Bereich von 120 bis 180 °C innerhalb von 1 bis 2 h die gewünschte Menge Ethylenoxid, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid - bezogen auf die Hydroxylgruppen im Acylrest - auf, wobei der autogene Druck bis auf 5 bar ansteigen kann. Anschließend lässt man noch etwa 30 min nachreagieren, kühlt den Reaktor ab, entspannt und neutralisiert den basischen Katalysator z. B. durch Zugabe von Milchsäure oder Phosphorsäure. Gegebenenfalls werden unlösliche Katalysatoren über eine Filterpresse abgetrennt. Die Amidierung der Triglyceride kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Vorzugsweise gelangen hierzu Diamine der zum Einsatz. Die Amidierung kann in Gegenwart von für diesen Zweck üblichen alkalischen Katalysatoren, wie z. B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Natrium-Methylat durchgeführt werden; die Katalysatorkonzentration liegt in der Regel bei 0,1 bis 2 Gew.-% - bezogen auf die Einsatzstoffe. Die Mitverwendung von geringen Mengen Alkaliborhydraten oder unterphosphoriger Säure als Co-Katalysatoren empfiehlt sich, wenn es darum geht, möglichst hellfarbige Produkte herzustellen. Die Reaktionstemperatur beträgt 100 bis 150 und vorzugsweise 120 bis 140 °C. Falls gewünscht, kann unter Stickstoffabdeckung gearbeitet werden. Zur Überführung der vorzugsweise bereits ethoxylierten Amidoamine in die quartären Ammoniumverbindungen erfolgt eine Kondensation der Aminofunktion mit einem Benzylhalogenid, einem C1-C4-Alkylhalogenid, einem C1-C4-Alkylsulfat oder C1-C4-Alkylphosphat. Vorzugsweise werden Benzylchlorid, Methylchlorid oder Dimethylsulfat eingesetzt. Wie schon die Ethoxylierung und die Amidierung erfolgt auch die Quaternierung in an sich bekannter Weise, d. h. das Amidoamin wird in Substanz, in wässriger oder alkoholischer Lösung mit dem Alkylierungsmittel bei Temperaturen im Bereich von 70 bis 100 °C kondensiert. Die Reaktionspartner werden dabei in annähernd stoechiometrischem Verhältnis, d. h. 1 : 0,95 bis 1 : 1,05 eingesetzt. Es empfiehlt sich, während der Kondensation den pH-Wert durch Zudosieren einer wässrigen Base im alkalischen Bereich zu halten und erst das Endprodukt durch Zugabe von Mineralsäure leicht sauer einzustellen. Es wird insbesondere verwiesen auf Absatz [0040] der EP 0 992 448 A2, und die dort offenbarten beiden Herstellbeispiele H1 und H2, die somit ebenfalls zum Offenbarungsumfang der vorliegenden Anmeldung gehören.

[0011] Die Verbindungen der Formel (I) lassen sich auch vorzugsweise durch das folgende Formelbild beschreiben:



5

10 wobei hierin R für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 11 Kohlenstoffatomen, R' und R'' für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R''' für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R'''' für Wasserstoff oder eine Methylgruppe, A für eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 1 bis 25 und X für Halogen oder Alkylsulfat steht.

15 **[0012]** Auch bei den Verbindungen gemäß der Formel (II) handelt es sich um an sich bekannte Stoffe. Details zur Struktur und Herstellung sind z.B. der DE 3603579 A1, oder der WO 95/27768 zu entnehmen. Im Sinne der vorliegenden technischen Lehre sind solche Verbindungen der Formel (II) bevorzugt, bei denen R⁷ für einen Rest $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_m\text{H}$ steht und m Zahlen von 1 bis 10 bedeuten kann.

20 **[0013]** Gleiches gilt für die Fettalkoholalkoxylate gemäß den Formeln (III) und (IV). Besonders bevorzugt ist die Verwendung von ethoxylierten Fettalkoholen gem. der Formel (IV), bei denen R⁸ für einen linearen, gesättigten Alkylrest mit 12 bis 18 C-Atomen steht und der Index r einen Wert von 4 bis 8 einnimmt.

25 **[0014]** Weiterhin bevorzugt ist die Verwendung von Tensiden der Formel (III), wobei dabei solche ausgewählt sind, bei denen R⁷ einen Alkylrest mit 10 bis 16 C-Atomen bedeutet und der Index x für eine Zahl von 4 bis 8 und y für eine Zahl von 1 bis 3 steht. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden technischen Lehre betrifft die Verwendung von mind. einem Tensid gem. der Formel (I) und mind. einem Tensid der Formel (II) oder (III) nebeneinander und jeweils in Kombination mit einem Tensid gem. der Formel (IV), wobei das Gewichtsverhältnis unter den Tensiden der Formel (I) und (II) oder (III) vorzugsweise im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 3, und vorzugsweise von 2 : 1 bis 1 : 2 und besonders bevorzugt bei 1 : 1 liegt.

30 **[0015]** Ebenfalls bevorzugt kann es sein, dass man Tenside der Formeln (I) bis (III) in einem Gewichtsverhältnis zu den alkoxylierten Fettalkoholen der Formel (IV) von 1 : 4 bis 4 : 1 und insbesondere von 1 : 2 bis 2 : 1 einsetzt. Weiterhin ist es möglich und bevorzugt, dass man die Tenside der Formeln (I) bis (IV) zusammen mit weiteren strukturell unterschiedlichen Tensiden verwendet.

35 **[0016]** Als weitere oberflächenaktive Stoffe können strukturell gegenüber den Verbindungen gemäß den allgemeinen Formeln (I) bis (IV) unterschiedliche nichtionische, anionische, kationische und/oder amphotere bzw. amphotere Tenside enthalten sein.

40 **[0017]** Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Fettsäureethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)-sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfortiglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acyl-aspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäure-kondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucuronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxyde. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine.

50 **[0018]** Die beschriebenen Tensidsysteme im Sinne der vorliegenden technischen Lehre eignen sich zur Verwendung in festen, flüssigen od. gel-förmigen Waschmitteln, wobei die Tensidsysteme dabei vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Waschmittel eingesetzt werden können. Bevorzugte Mengen des Tensidsystems betragen von 1 bis 20 Gew.-% und 5 bis 15 Gew.-%. Neben dem erfindungsgemäßen Tensidsystem können noch weitere, strukturell unterschiedliche Tenside in den Waschmitteln enthalten sein. Die Gesamtmenge (Tensidsystem plus andere Tenside) kann von 5 bis 60 Gew.-% variieren.

55

[0019] Flüssigwaschmittel können einen nicht-wässrigen Anteil im Bereich von 5 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere 15 bis 35 Gew.-% aufweisen. Vorzugsweise enthalten sie Wasser, und zwar insbesondere in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-% und insbesondere 25 bis 65 Gew.-%. Im einfachsten Fall handelt es sich um wässrige Lösungen der genannten Tensidmischungen.

[0020] Bei den Flüssigwaschmitteln kann es sich aber auch um im Wesentlichen wasserfreie Mittel handeln. Dabei bedeutet "im wesentlichen wasserfrei" im Rahmen dieser Erfindung, dass das Mittel vorzugsweise kein freies, nicht als Kristallwasser oder in vergleichbarer Form gebundenes Wasser enthält. In einigen Fällen sind geringe Menge an freiem Wasser tolerierbar, insbesondere in Mengen bis zu 5 Gew.-%.

[0021] Die Flüssigwaschmittel können neben den genannten Tensiden des erfindungsgemäßen Tensidsystems sowie ggf. weiteren strukturell unterschiedlichen Tensiden noch weitere typische Inhaltsstoffe, wie beispielsweise Lösungsmittel, Hydrotrope, Bleichmittel, Builder, Viskositätsregulatoren, Enzyme, Enzymstabilisatoren, optische Aufheller, Soil repellants, Schauminhibitoren, anorganische Salze sowie Duft- und Farbstoffe aufweisen, unter der Voraussetzung, dass diese im wässrigen Milieu hinreichend lagerstabil sind. Als organische Lösungsmittel kommen beispielsweise mono- und/oder polyfunktionelle Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in Frage. Bevorzugte Alkohole sind Ethanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie deren Gemische. Die Mittel enthalten vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% Ethanol oder ein beliebiges Gemisch aus Ethanol und 1,2-Propandiol oder insbesondere aus Ethanol und Glycerin. Ebenso ist es möglich, dass die Zubereitungen entweder zusätzlich zu den mono- und/oder polyfunktionellen Alkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder allein Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2000, vorzugsweise bis 600 in Mengen von 2 bis 17 Gew.-% enthalten. Als Hydrotrope können beispielsweise Toluolsulfonat, Xylolsulfonat, Cumolsulfonat oder deren Mischungen eingesetzt werden. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser Wasserstoffperoxid liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat und das Natriumperborat-Monohydrat eine besondere Bedeutung. Weitere Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Citratperhydrate sowie Salze der Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxyphthalate oder Diperoxydodecandisäure. Sie werden üblicherweise in Mengen von 8 bis 25 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt ist der Einsatz von Natriumperborat-Monohydrat in Mengen von 10 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%. Durch seine Fähigkeit, unter Ausbildung des Tetrahydrats freies Wasser binden zu können, trägt es zur Erhöhung der Stabilität des Mittels bei. Vorzugsweise sind die Zubereitungen jedoch frei von derartigen Bleichmitteln.

[0022] Geeignete Builder sind Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Citronensäure sowie anorganische Phosphonsäuren, wie z.B. die neutral reagierenden Natriumsalze von 1-Hydroxyethan-1,1,-diphosphonat, die in Mengen von 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-% zugegen sein können.

[0023] Als Viskositätsregulatoren können beispielsweise gehärtetes Rizinusöl, Salze von langkettigen Fettsäuren, die vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titanstearate oder die Natrium- und/oder Kaliumsalze der Behensäure, sowie weitere polymere Verbindungen eingesetzt werden. Zu den letzteren gehören bevorzugt Polyvinylpyrrolidon, Urethane und die Salze polymerer Polycarboxylate, beispielsweise homopolymerer oder copolymerer Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise zwischen 50000 bis 120000, bezogen auf die freie Säure. Insbesondere sind auch wasserlösliche Polyacrylate geeignet, die beispielsweise mit etwa 1 % eines Polyallyl-ethers der Sucrose quervernetzt sind und die eine relative Molekülmasse oberhalb einer Million besitzen. Beispiele hierfür sind die unter dem Namen Carbopol® 940 und 941 erhältlichen Polymere mit verdickender Wirkung. Die quervernetzten Polyacrylate werden vorzugsweise in Mengen nicht über 1 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt. Die Mittel können zusätzlich etwa 5 bis 20 Gew.-% eines partiell veresterten Copolymerisats enthalten. Diese partiell veresterten Polymere werden durch Copolymerisation von (a) mindestens einem C₄-C₂₈-Olefin oder Mischungen aus mindestens einem C₄-C₂₈-Olefin mit bis zu 20 Mol-% C₁-C₂₈-Alkylvinylethern und (b) ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen im Molverhältnis 1 : 1 zu Copolymerisaten mit K-Werten von 6 bis 100 und anschließende partielle Veresterung der Copolymerisate mit Umsetzungsprodukten wie C₁-C₁₃-Alkoholen, C₈-C₂₂-Fettsäuren, C₁-C₁₂-Alkylphenolen, sekundären C₂-C₃₀-Aminen oder deren Mischungen mit mindestens einem C₂-C₄-Alkylenoxid oder Tetrahydrofuran sowie Hydrolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate zu Carboxylgruppen erhalten, wobei die partielle Veresterung der Copolymerisate soweit geführt wird, dass 5 bis 50 % der Carboxylgruppen der Copolymerisate verestert sind. Bevorzugte Copolymerisate enthalten als ethylenisch ungesättigtes Dicarbonsäureanhydrid Maleinsäureanhydrid. Die partiell veresterten Copolymerisate können entweder in Form der freien Säure oder vorzugsweise in partiell oder vollständig neutralisierter Form vorliegen. Vorteilhafterweise werden die Copolymerisate in Form einer wässrigen Lösung, insbesondere in Form einer 40 bis 50 Gew.-%igen Lösung eingesetzt. Die Copolymerisate leisten nicht nur einen Beitrag zur Primär- und Sekundärwaschleistung des flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels, sondern bewirken auch eine gewünschte Viskositätsniedrigung der konzentrierten flüssigen Waschmittel. Durch den Einsatz dieser partiell veresterten Copolymerisate werden konzentrierte wässrige Flüssigwaschmittel erhalten, die unter dem alleinigen Einfluß der Schwerkraft und ohne Einwirkung sonstiger Scherkräfte fließfähig

sind. Vorzugsweise beinhalten die konzentrierten wässrigen Flüssigwaschmittel partiell veresterte Copolymerisate in Mengen von 5 bis 15 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 8 bis 12 Gew.-%.

[0024] Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen, Glycosidasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Ihr Anteil kann etwa 0,2 bis etwa 2 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Zusätzlich zu den mono- und polyfunktionellen Alkoholen und den Phosphonaten können die Mittel weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2-Gew.%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$).

[0025] Als schmutzabweisenden Polymere ("soil repellants") kommen solche Stoffe in Frage, die vorzugsweise Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen enthalten, wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenglycolterephthalat im Bereich von 50 : 50 bis 90 : 10 liegen kann. Das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglycoleinheiten liegt insbesondere im Bereich von 750 bis 5000, d.h., der Ethoxylierungsgrad der Polyethylenglycolgruppen-haltigen Polymere kann ca. 15 bis 100 betragen. Die Polymeren zeichnen sich durch ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis 200.000 aus und können eine Block-, vorzugsweise aber eine Random-Struktur aufweisen. Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/ Polyethylenglycolterephthalat von etwa 65 : 35 bis etwa 90 : 10, vorzugsweise von etwa 70 : 30 bis 80 : 20. Weiterhin bevorzugt sind solche Polymeren, die verknüpfende Polyethylenglycoleinheiten mit einem Molekulargewicht von 750 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis etwa 3000 und ein Molekulargewicht des Polymeren von etwa 10.000 bis etwa 50.000 aufweisen. Beispiele für handelsübliche Polymere sind die Produkte Milease® T (ICI) oder Repelotex® SRP 3 (Rhône-Poulenc). Ein weiteres bevorzugtes Copolymer ist in der EP 1767554 beschrieben.

[0026] Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Hilfs- und Zusatzstoffe zuzusetzen. Hierfür eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C_{18} - C_{24} -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nicht-tensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Siliconen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere silicon- oder paraffinhaltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

[0027] Der pH-Wert der Mittel beträgt im allgemeinen 7 bis 10,5, vorzugsweise 7 bis 9,5 und insbesondere 7 bis 8,5. Die Einstellung höherer pH-Werte, beispielsweise oberhalb von 9, kann durch den Einsatz geringer Mengen an Natronlauge oder an alkalischen Salzen wie Natriumcarbonat oder Natriumsilicat erfolgen. Die erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel weisen im allgemeinen Viskositäten zwischen 150 und 10000 mPas (Bmofield-Viskosimeter, Spindel 1, 20 Umdrehungen pro Minute, 20°C). Dabei sind bei den im Wesentlichen wasserfreien Mitteln Viskositäten zwischen 150 und 5000 mPas bevorzugt. Die Viskosität der wässrigen Mittel liegt vorzugsweise unter 2000 mPas und liegt insbesondere zwischen 150 und 1000 mPas.

[0028] Werden die erfindungsgemäßen Tensidgemische zur Herstellung von festen, vorzugsweise Pulverwaschmitteln verwendet, so können die neben den genannten Tensiden und zwingend dem erfindungsgemäßen Tensidsystem noch weitere typische Inhaltsstoffe, wie beispielsweise Builder, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Waschkraftverstärker, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Vergraugungsinhibitoren, optische Aufheller, Soil-repellants, Schauminhibitoren, anorganische Salze sowie Duft- und Farbstoffe enthalten.

[0029] Als feste Builder wird insbesondere feinkristalliner, synthetisches und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith wie Zeolith NaA in Waschmittelqualität eingesetzt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith NaX sowie Mischungen aus NaA und NaX. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, dass der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C_{12} - C_{18} -Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierte Isotridecanole. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 μm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilicate der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Die erfindungsgemäßen Pulverwaschmittel enthalten als feste Builder

vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% Zeolith und/oder kristalline Schichtsilicate, wobei Mischungen von Zeolith und kristallinen Schichtsilicaten in einem beliebigen Verhältnis besonders vorteilhaft sein können. Insbesondere ist es bevorzugt, dass die Mittel 20 bis 50 Gew.-% Zeolith und/oder kristalline Schichtsilicate enthalten. Besonders bevorzugte Mittel enthalten bis 40 Gew.-% Zeolith und insbesondere bis 35 Gew.-% Zeolith, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche amorphe Silicate; vorzugsweise werden sie in Kombination mit Zeolith und/ oder kristallinen Schichtsilicaten eingesetzt. Insbesondere bevorzugt sind dabei Mittel, welche vor allem Natriumsilicat mit einem molaren Verhältnis (Modul) $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, enthalten. Der Gehalt der Mittel an amorphen Natriumsilicaten beträgt dabei vorzugsweise bis 15 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%. Auch Phosphate wie Tripolyphosphate, Pyrophosphate und Orthophosphate können in geringen Mengen in den Mitteln enthalten sein. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der Phosphate in den Mitteln bis 15 Gew.-%, jedoch insbesondere 0 bis 10 Gew.-%. Außerdem können die Mittel auch zusätzlich Schichtsilicate natürlichen und synthetischen Ursprungs enthalten. Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Der Einsatz polymerer Polycarboxylate ist nicht zwingend erforderlich. Falls jedoch polymere Polycarboxylate eingesetzt werden, so sind Mittel bevorzugt, welche biologisch abbaubare Polymere, beispielsweise Terpolymere, die als Monomere Acrylsäure und Maleinsäure bzw. deren Salze sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Acrylsäure und 2-Alkylallylsulfonsäure bzw. deren Salze sowie Zuckerderivate enthalten. Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 Kohlenstoffatome 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. Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit Wasserstoffperoxid organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin.

[0030] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel.

[0031] Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-ami-no)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Einheitlich weiße Granulate werden erhalten, wenn die Mittel außer den üblichen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise 10^{-6} bis 10^{-3} Gew.-%, vorzugsweise um 10^{-5} Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthalten. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux® (Handelsprodukt der Ciba-Geigy).

[0032] Feste Waschmittel umfassen auch Waschmittel in gepresster Form, z.B. als Tablette oder ähnlicher Anbietersformen.

[0033] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Lehre betrifft Tensidmischungen enthaltend

- (a) mindestens ein Tensid gemäß der allgemeinen Formeln (I), (II) oder (III) und
(b) mindestens ein Tensid der allgemeinen Formel (IV),

wobei das Gewichtsverhältnis zwischen (a) und (b) im Bereich von 4 : 1 bis 1 : 4, vorzugsweise von 2 : 1 bis 1 : 2 und insbesondere 1 : 1 liegt.

[0034] Die Herstellung der Tensidsysteme erfolgt in der Regel durch einfaches Vermischen, ggf. unter Rühren.

[0035] Weiterhin wird ein Waschmittel beansprucht, das eine Tensidmischung gem. der obigen Beschreibung (also die Summe an Inhaltsstoffen a) und b)) in Mengen von 0,1 bis 35 Gew.-% enthält. Vorzugsweise enthalten diese Waschmittel die Tensidmischungen in Mengen von 5 bis 25 Gew.-%. Das Waschmittel kann fest oder flüssig, bzw. gel-förmig sein. Gele sind ganz allgemein formbeständige, leicht deformierbare, an Flüssigkeiten reiche disperse Systeme aus mindestens zwei Komponenten, die zumeist aus einem festen, kolloidzerteilten Stoff mit langen oder stark verzweigten Teilchen (z.B. Gelatine, Kieselsäure, Montmorillonit, Bentonite, Polysaccharide, Pektine, spezielle Polymere, wie z.B. Polyacrylate, und andere, oft als Verdickungsmittel bezeichnete Geliermittel) und einer Flüssigkeit (meist Wasser) als Dispersionsmittel bestehen. Dabei ist die feste Substanz kohärent, d.h. sie bildet im Dispersionsmittel ein räumliches Netzwerk, wobei die Teilchen durch Neben- oder Hauptvalenzen an verschiedenen Punkten (Haftpunkte) aneinanderhaften.

[0036] Ganz generell betrifft die Anmeldung die Verwendung von Tensidgemischen gem. der obigen Beschreibung als Waschkräftverstärker für Waschmittel bei Temperaturen von 20° C und weniger. Die Tensidsysteme können auch zur Herstellung von Kaltwaschmitteln benutzt werden, wobei unter Kaltwaschmitteln solchen festen, flüssigen oder gel-förmigen Waschmitteln verstanden werden, die bei Temperaturen von weniger als oder gleich 30° C, vorzugsweise weniger als oder gleich 20° C eine Waschkraft aufweisen, wie Waschmittel, die eine Mischung aus Dodecylbenzolsulfonat und einem durchschnittlich 7 Ethylenoxideinheiten enthaltender Fettalkohol mit 12 bis 18 C-Atomen im Mengenverhältnis (w/w) von 1 : 1 enthalten und die bei 60 °C eingesetzt werden.

Beispiele

[0037] Es wurden 4 verschiedene Waschmittel, die erfindungsgemäße Tenside enthielten (E1 bis E4) gemäß den Angaben der Tabelle 1 hergestellt. Die Waschkraft dieser Systeme wurde im Vergleich zur Referenzrezeptur (V1) durch Messung der Remission der einzelnen gewaschenen Testmonitore bestimmt. Das Referenzsystem V1 war eine 1:1 Mischung aus einem Alkylbenzolsulfonat und Fettalkoholethoxylat

[0038] Die Bezeichnungen in der Tabelle stehen für die folgenden Substanzen:

Maranil® A 55	Dodecylbenzolsulfonat
Dehydol® LT 7	Fettalkohol C12/C18 mit 7 EO
Dehyquart® HPD	quaterinsiertes Amidoamin aus ethoxylierten Ricinusöl und dimethylaminopropylamin gemäß Formel (I).
Dehyquart® AU 39	Mischung aus Dehyquart HPD und Eumulgin PA 12 (1:1 w/w)
Dehydol® 980	Fettalkohol C10/C16, ethoxyliert und propoxyliert gemäß Formel (III)
Eumulgin® PA 12	Fettalkoholamin (ethoxyliert mit 12 EO), gemäß Formel (II)

Tabelle 1 (alle Mengenangaben in Gew.-% Aktivsubstanz):

Produkt	V1	E1	E2	E3	E4
Maranil A 55	10				
Dehydol LT 7	10	10	10	10	10
Dehyquart AU 39		10			
Dehyquart HPD				10	
Dehydol 980			10		
Eumulgin PA 12					10
Seife	9	9	9	9	9
NaOH (50 %ig)	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
Propylenglykol	5	5	5	5	5
Ethanol	3	3	3	3	3
Borax 20 %ig	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

(fortgesetzt)

Produkt	V1	E1	E2	E3	E4
Enzyme ¹	1	1	1	1	1
Zitronensäure	3	3	3	3	3
Wasser	Rest auf 100 %	Rest auf 100 %	Rest auf 100 %	Rest auf 100 %	Rest auf 100 %
Protease und Lipase					

[0039] Die Ergebnisse der Waschkraftmessungen finden sich in den Tabellen 2a und 2b. Da unterschiedliche Qualitäten des Testgewebes zum Einsatz kamen sind die Werte in zwei Blöcke a) und b) aufgeteilt.

[0040] Die Untersuchung erfolgte in einer Haushaltswaschmaschine vom Typ Bauknecht WAK 9660. Mit standardisierten künstlichen Anschmutzungen der WFK; CFT und EMPA. Es wurden 17 unterschiedliche Monitore der Größe 10x10cm auf ein Trägergewebe aus Baumwolle der Größe 50x60 aufgenäht.

[0041] Zwei dieser Testsets wurden gemeinsam mit einem Posten von 3,5 kg sauberer Begleitwäsche bestehend aus Frotterhandtüchern, Gerstenkornhandtüchern, Kopfkissen und Unterhemden gewaschen. Das zu prüfende Waschmittel wurde mit 75g zudosiert; Die Wasserhärte betrug 16°d. Es wurde sichergestellt, dass das zulaufende Wasser eine Temperatur < 20°C hatte. Nach Ablauf des Waschprogramms, das mit einen Schleuder schritt endete wurden die Testsets durch Mangeln getrocknet. Die einzelnen Testmonitore wurden mit einem Minolta Chromameter® CR 300 im Y; x; y Modus vermessen. Als Maß für die Waschkraft wurde die Helligkeit Y herangezogen.

[0042] Die numerischen Werte der Tabellen 2a und 2b sind untereinander nicht direkt vergleichbar. Das Referenzsystem wurde in beiden Testserien mit der dazugehörigen Testgewebequalität neu beurteilt.

Tabelle 2a (alle Angaben in % Remission)

Anschmutzung	V1		E1		E2
	20 °C	60 °C	20 °C	20 °C	
Chlorophyll/Pflanzenöl (PE)	59	58	74	75	
Lippenstift (PE)	26	37	33	25	
Pigment/Öl (PE)	60	64	76	68	
Hautfett/Ruß (CO)	38	38	40	41	
Hautfett/Ruß (CO/PE)	36	37	36	35	
Pigment/Wollfett (PE)	56	72	62	41	

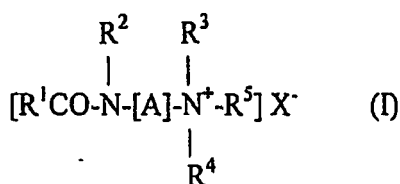
Tabelle 2b (alle Angaben in % Remission)

Anschmutzung	V1	E3	E4
	20 °C	20 °C	20 °C
Chlorophyll / Pflanzenöl (PE)	58	64	71
Pigment/Öl (PE)	60	58	61
Hautfett/Ruß (CO)	39	31	35
Hautfett/Ruß (CO/PE)	36	31	34
PE- Polyestergerewebe, CO= Baumwollgerewebe			

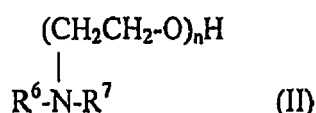
[0043] Es zeigt sich, dass die erfindungsgemäßen Tensidmischungen bei 20 °C vergleichbare bis bessere Werte der Waschleistung aufweisen, verglichen mit dem Standard bei 60 °C.

Patentansprüche

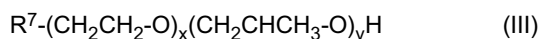
1. Verwendung von Tensiden gemäß den allgemeinen Formeln (I), (II) und/oder (III)



wobei R¹CO einen gesättigten oder ungesättigten, ethoxylierten Hydroxyacylrest mit 16 bis 22 C-Atomen und 1 bis 50 Ethylenoxid-Einheiten bedeutet, A für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, R², R³, und R⁴ unabhängig voneinander einen alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, oder für ein Wasserstoffatom stehen, R⁵ einen alkyl- oder Benzylrest bedeutet und X für Halogen, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht;

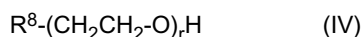


in der R⁶ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 24 C-Atomen steht und R⁷ entweder für einen Rest $-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_m\text{H}$ oder für einen verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 24 C-Atomen steht, und n und m jeweils unabhängig voneinander Zahlen von 1 bis 10 bedeuten kann;



wobei R⁷ für einen gesättigten, ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen steht und x und y jeweils Werte von 1 bis 10 einnehmen kann;

in Kombination mit ethoxylierten Fettalkoholen der allgemeinen Formel (IV)



wobei R⁸ für einen gesättigten, ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen steht, und der Index r Zahlen von 1 bis 10 bedeutet;

zur Verbesserung der Waschkraft von Waschmitteln bei Temperaturen von kleiner/gleich 30 °C, vorzugsweise kleiner/gleich 20 °C.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein ethoxylierter Fettalkohol gemäß Formel (IV) zum Einsatz kommt, bei dem R⁸ für einen linearen, gesättigten Alkylrest mit 12 bis 18 C-Atomen steht, und der Index r Werte von 4 bis 8 einnimmt.
3. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Tenside der Formel (III) ausgewählt sind aus solchen, bei denen R⁷ für eine Alkylrest mit 10 bis 16 C-Atomen steht, und x für eine Zahl von 4 bis 8 und y für eine Zahl von 1 bis 3 steht.
4. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens ein Tensid gemäß Formel (I) und mindestens ein Tensid gemäß Formel (II) oder (III) nebeneinander vorliegen müssen, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen den Tensiden der Formeln (I) und (II) oder (III) vorzugsweise im Bereich von 2 : 1 bis 1 : 2 und besonders bevorzugt bei 1 : 1 beträgt.
5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Tenside der Formeln (I), (II) und/oder (III) ein Gewichtsverhältnis zu den alkoxylierten Fettalkoholen der Formel (IV) von 1 : 4 bis 4 : 1 aufweisen.
6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** neben mindestens einem der Tenside der Formeln (I) bis (IV) noch weitere strukturell unterschiedliche anionische, nichtionische und/oder amphotere Tenside verwendet werden.

7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Tenside oder deren Abmischungen in festen, flüssigen oder gelförmigen Waschmitteln, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-% verwendet werden.

5 **8.** Tensidmischung enthaltend

- (a) mindestens ein Tensid gemäß der allgemeinen Formeln (I), (II) oder (III) und
(b) mindestens ein Tensid der allgemeinen Formel (IV),

10 wobei das Gewichtsverhältnis zwischen (a) und (b) im Bereich von 4 : 1 bis 1 : 4, vorzugsweise von 2 : 1 bis 1 : 2 und insbesondere 1 : 1 beträgt.

9. Waschmittel, enthaltend eine Tensidmischung gemäß Anspruch 8 in Mengen von 0, 1 bis 25 Gew.-%.

- 15 **10.** Verwendung von Tensidmischungen gemäß Anspruch 8 als Waschkraftverstärker für Waschmittel bei Temperaturen von 20 °C und weniger.

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 08 01 5155

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
D,X	EP 1 642 887 A (COGNIS IP MAN GMBH [DE]) 5. April 2006 (2006-04-05) * Absätze [0016], [0056], [0088]; Ansprüche 1,10; Beispiele 11-14 *	1-10	INV. C11D1/825 C11D1/835 C11D1/62 C11D1/42 C11D1/44 C11D1/722 C11D1/72
D,X	EP 0 992 488 A (HENKEL KGAA [DE]) 12. April 2000 (2000-04-12) * Beispiele 7-9,11,12,14,15 *	8,9	
X	GB 2 174 101 A (COLGATE PALMOLIVE CO [US]) 29. Oktober 1986 (1986-10-29) * Seite 10, Zeilen 23-40 * * Seite 10, Zeile 64 - Seite 11, Zeile 2 * * Seite 15, Zeile 6 - Seite 16, Zeile 52 * * Anspruch 10 *	1-10	
X	DE 28 32 679 A1 (HENKEL KGAA) 15. Februar 1979 (1979-02-15) * Ansprüche 1,4 *	1-10	
X	US 6 146 427 A (CRUTCHER TERRY [US]) 14. November 2000 (2000-11-14) * Spalte 2, Zeilen 32-49; Anspruch 1; Tabelle 7 *	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C11D
X	US 6 376 446 B1 (SMADI RAEDA [US] ET AL) 23. April 2002 (2002-04-23) * Spalte 7, Zeilen 55-60 * * Spalte 8, Zeilen 3-32 * * Ansprüche 1,11-13,19,20; Beispiele 1,3,4 *	8,9	
X	DE 35 31 128 C1 (HOFFMANN STAERKEFABRIKEN AG) 15. Mai 1986 (1986-05-15) * Seite 4, Zeilen 44-50; Ansprüche 1,3-10; Beispiele *	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 4. Februar 2009	Prüfer Péntek, Eric
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

 4
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 08 01 5155

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE				
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)	
X	DE 41 25 025 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 4. Februar 1993 (1993-02-04) * Seite 1, Zeilen 5-11 * * Seite 4, Zeilen 53-62 * * Anspruch 1; Beispiele *	1-10		
X	WO 2005/001011 A (ECOLAB INC [US]) 6. Januar 2005 (2005-01-06) * Absätze [0032], [0041]; Ansprüche 1,4,14,15 *	1-10		
X	US 6 329 333 B1 (MERZ THOMAS [DE] ET AL) 11. Dezember 2001 (2001-12-11) * Spalte 2, Zeile 19 - Spalte 3, Zeile 27; Ansprüche 1-6,8,9; Beispiele 12,17-19 *	1-10		
X	WO 97/24422 A (HENKEL ECOLAB GMBH & CO OHG [DE]) 10. Juli 1997 (1997-07-10) * Ansprüche 1,2,4; Beispiele *	1-10		
X	DE 195 35 082 A1 (HENKEL ECOLAB GMBH & CO OHG [DE]) 27. März 1997 (1997-03-27) * Ansprüche 1,2; Beispiel 5 *	1-10		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
X	US 5 364 552 A (MERZ THOMAS [DE] ET AL) 15. November 1994 (1994-11-15) * Ansprüche; Beispiele *	1-10		
X	DE 43 32 849 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 30. März 1995 (1995-03-30) * Ansprüche 1,2,4,6,11; Beispiele *	1-10		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt				
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 4. Februar 2009	Prüfer Péntek, Eric	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				

 4
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 08 01 5155

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

04-02-2009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1642887	A	05-04-2006	US	2006079435 A1	13-04-2006
EP 0992488	A	12-04-2000	DE	19846538 A1	20-04-2000
			ES	2196693 T3	16-12-2003
GB 2174101	A	29-10-1986	AU	604636 B2	03-01-1991
			AU	5568986 A	16-10-1986
			BE	904571 A1	09-10-1986
			CH	668982 A5	15-02-1989
			DE	3610933 A1	23-10-1986
			DK	163286 A	11-10-1986
			ES	8801364 A1	01-03-1988
			FI	861360 A	11-10-1986
			FR	2580292 A1	17-10-1986
			GR	860922 A1	01-09-1986
			IT	1190520 B	16-02-1988
			JP	61236898 A	22-10-1986
			LU	86390 A1	07-12-1987
			MX	162776 A	26-06-1991
			NL	8600909 A	03-11-1986
			NO	861380 A	13-10-1986
			NZ	215701 A	29-08-1989
			PT	82350 A	01-05-1986
			SE	8601560 A	11-10-1986
			ZA	8602286 A	25-11-1987
DE 2832679	A1	15-02-1979	AT	369054 B	10-12-1982
US 6146427	A	14-11-2000	KEINE		
US 6376446	B1	23-04-2002	KEINE		
DE 3531128	C1	15-05-1986	KEINE		
DE 4125025	A1	04-02-1993	WO	9303130 A1	18-02-1993
WO 2005001011	A	06-01-2005	KEINE		
US 6329333	B1	11-12-2001	AT	226627 T	15-11-2002
			CA	2278743 A1	06-08-1998
			DE	19703364 A1	06-08-1998
			WO	9833881 A1	06-08-1998
			EP	0954559 A1	10-11-1999
			ES	2185149 T3	16-04-2003
			HU	0001025 A2	28-09-2000
			PL	334944 A1	27-03-2000

EPO FORM P0461

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

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

EP 08 01 5155

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

04-02-2009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6329333 B1		SK 101799 A3	16-05-2000
WO 9724422 A	10-07-1997	AT 213766 T	15-03-2002
		DE 19548843 A1	03-07-1997
		DK 873388 T3	03-06-2002
		EP 0873388 A1	28-10-1998
		ES 2173338 T3	16-10-2002
DE 19535082 A1	27-03-1997	BR 9610591 A	06-07-1999
		CA 2232574 A1	27-03-1997
		WO 9711150 A1	27-03-1997
		EP 0876470 A1	11-11-1998
		NO 981123 A	13-03-1998
		PL 324968 A1	22-06-1998
		US 6187739 B1	13-02-2001
US 5364552 A	15-11-1994	AT 118537 T	15-03-1995
		DE 4029777 A1	26-03-1992
		DK 549632 T3	17-07-1995
		WO 9205235 A1	02-04-1992
		EP 0549632 A1	07-07-1993
		ES 2068604 T3	16-04-1995
		GR 3015078 T3	31-05-1995
		JP 6500815 T	27-01-1994
DE 4332849 A1	30-03-1995	AT 173497 T	15-12-1998
		CA 2172602 A1	06-04-1995
		DK 721498 T3	02-08-1999
		WO 9509229 A1	06-04-1995
		EP 0721498 A1	17-07-1996
		ES 2126149 T3	16-03-1999
		FI 961357 A	25-03-1996
		HU 73750 A2	30-09-1996
		JP 9503014 T	25-03-1997
		NO 960252 A	22-01-1996
		NO 5830 A	22-01-1996
		PL 313707 A1	22-07-1996
		US 5929014 A	27-07-1999

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0992488 A2 [0010]
- EP 1642887 A1 [0010]
- EP 0992448 A2 [0010] [0010]
- DE 3603579 A1 [0012]
- WO 9527768 A [0012]
- EP 1767554 A [0025]