

(19)



(11)

EP 2 083 067 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.07.2009 Patentblatt 2009/31

(51) Int Cl.:
C11D 3/36 ^(2006.01) **C11D 3/37** ^(2006.01)
C11D 3/20 ^(2006.01) **C11D 3/33** ^(2006.01)
C11D 3/36 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09151238.4**

(22) Anmeldetag: **23.01.2009**

(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 MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA RS

(30) Priorität: **25.01.2008 EP 08150663**

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Baur, Richard
67112 Mutterstadt (DE)**
• **Philippsen-Neu, Elke
50765 Köln (DE)**

(74) Vertreter: **Reitstötter - Kinzebach
Ludwigsplatz 4
67059 Ludwigshafen (DE)**

(54) **Verwendung von organischen Komplexbildnern und/oder polymeren
carbonsäuregruppenhaltigen Verbindungen in einer flüssigen Wasch- oder
Reinigungsmittelzusammensetzung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von wenigstens einer säuregruppenhaltigen Verbindung, die ausgewählt ist unter organischen Komplexbildnern und davon verschiedenen polymeren carbon-

säuregruppenhaltigen Verbindungen in einer enzymhaltigen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung.

EP 2 083 067 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von wenigstens einer säuregruppenhaltigen Verbindung, die ausgewählt ist unter organischen Komplexbildnern und davon verschiedenen polymeren carboxysäuregruppenhaltigen Verbindungen in einer enzymhaltigen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung.

[0002] Flüssige Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen, wie flüssige Textilwaschmittel, erfreuen sich zunehmender Beliebtheit. Dies ist zum Teil auf ästhetische Aspekte, wie die Möglichkeit zur Formulierung von transparenten, viskosen Produkten zurückzuführen. An derartige Formulierungen werden jedoch auch hohe Ansprüche bezüglich der Wasch- und Reinigungsleistung gestellt. Dies gilt im Bereich der Flüssigwaschmittel speziell auch bezüglich der Entfernung von Verschmutzungen mit Hilfe von Enzymen. So können z.B. protein-, fett- oder stärkehaltige Verfleckungen und Vergrauungen durch den Einsatz von geeigneten Enzymen, wie den Hydrolasen, entfernt werden. Verschmutzungen auf Basis von proteinhaltigen Materialien, wie Gras, Blut, Ei, etc. können speziell durch den Einsatz von Proteasen entfernt werden. Dabei handelt es sich um proteolytisch wirksame Enzyme, die befähigt sind, Peptidbindungen zu hydrolysieren, so dass entsprechende proteinhaltige Verunreinigungen während des Reinigungs- bzw. Waschvorgangs entfernt werden können. Amylasen, z.B. α -Amylasen, hydrolysieren glycosidische Bindungen von Stärke und stärkeähnlichen Polymeren. Ihr Beitrag zur Wasch-, beziehungsweise Reinigungsleistung des betreffenden Mittels ist der Abbau von stärkehaltigen Verschmutzungen. Diese werden durch die Amylase zu freiem Oligosaccharid gespalten, welches gewünschtenfalls mittels geeigneter Hilfsenzyme weiter zu Zuckermolekülen abgebaut werden kann (z.B. mittels einer Glucosidase zu Glucose). Es besteht daher ein Bedürfnis an Additiven für enzymhaltige flüssige Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen, die die Wasch- und Reinigungsleistung steigern. Diese sollen sich insbesondere auch positiv auf die enzymatische und speziell die proteolytische Entfernung von Verunreinigungen auswirken. Sie sollen mit einer Vielzahl weiterer Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile und insbesondere den eingesetzten Tensiden gut verträglich sein.

[0003] Flüssige Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen sind z.B. in WO 00/78906, WO 95/25782, DE 36 42 218 A1, US 6,057,277, US 4,711,730, WO 95/07331, EP-A-0095205, EP-A-0272033, US 5,618,465 und EP-A-0413616 beschrieben.

[0004] Die WO 00/01661 beschreibt die Verwendung von Glycin-N,N-carboxysäure-Derivaten mit carbonylgruppenhaltiger Seitenkette in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in Textilwaschmitteln. Ein Einsatz in Flüssigwaschmitteln ist nicht beschrieben.

[0005] Die WO 2007/042450 beschreibt ein Verfahren zur Stabilisierung von Flüssigwaschmittelzusammensetzungen gegenüber einer Phasenseparation sowie zur Verringerung der Viskosität, bei dem man der Flüssigwaschmittelzusammensetzung ein Copolymer zusetzt, das durch radikalische Copolymerisation von (A) 20 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomeren aus der Gruppe der monoethylenisch ungesättigten Monocarboxysäuren, Dicarboxysäuren und Dicarboxysäureanhydride und (B) 20 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomeren aus der Gruppe der aliphatischen oder aromatischen Monoolefine, erhältlich ist.

[0006] Die WO 2004/009751 beschreibt ein Verfahren zur Entfernung von Flecken, bei dem man eine Mischung aus wenigstens zwei wässrigen Zusammensetzungen a) und b) einsetzt, wobei a) eine Quelle aktiven Sauerstoffs und b) ein Enzym enthält und die Zusammensetzungen nicht mehr als zwei Stunden vor ihrem Einsatz gemischt werden.

[0007] Die WO 99/00478 beschreibt eine nichtwässrige flüssige Reinigungszusammensetzung, die ein Bleichmittel und/oder einen Bleichprecursor, Enzyme und Ethylendiamindibromsteinsäure enthält.

[0008] Es wurde überraschend gefunden, dass sich säuregruppenhaltigen Verbindung, die ausgewählt sind unter organischen Komplexbildnern und polymeren carboxysäuregruppenhaltigen Verbindungen besonders vorteilhaft auf die Waschkraft enzymhaltiger flüssiger Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen auswirken. Dies gilt speziell für die Kombination aus wenigstens einem organischen Komplexbildner und wenigstens einer davon verschiedenen polymeren carboxysäuregruppenhaltigen Verbindung.

[0009] Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von wenigstens einer säuregruppenhaltigen Verbindung, die ausgewählt ist unter organischen Komplexbildnern und davon verschiedenen polymeren carboxysäuregruppenhaltigen Verbindungen, als Additiv in einer enzymhaltigen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung zur Verbesserung der Wasch- oder Reinigungsleistung.

[0010] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Wasch- oder Reinigungsleistung einer enzymhaltigen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung wie im Folgenden definiert, wobei dieser Zusammensetzung wenigstens eine säuregruppenhaltigen Verbindung, die ausgewählt ist unter organischen Komplexbildnern und polymeren carboxysäuregruppenhaltigen Verbindungen, als Additiv zugesetzt wird. Bezüglich geeigneter und bevorzugter Ausführungen der als Additiv eingesetzten organischen Komplexbildner und polymeren carboxysäuregruppenhaltigen Verbindungen wird auf die folgenden Angaben im vollen Umfang Bezug genommen. Die Zugabe des Additivs zu einer enzymhaltigen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung erfolgt nach üblichen Verfahren.

[0011] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine flüssige Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, wie

im Folgenden definiert.

[0012] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Additivzusammensetzung, bestehend aus einer Kombination aus Methylglycindiessigsäure und wenigstens einer polymeren carboxysäuregruppenhaltigen Verbindung. In einer ersten Ausführung wird als polymere carboxysäuregruppenhaltige Verbindung ein Acrylsäure-Homopolymer eingesetzt. In einer zweiten Ausführung wird als polymere carboxysäuregruppenhaltige Verbindung ein Copolymer eingesetzt, das wenigstens ein Acrylsäuremonomer, ausgewählt unter Acrylsäure, Acrylsäuresalzen und Mischungen davon und das wenigstens ein Maleinsäuremonomer, ausgewählt unter Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäuresalzen und Mischungen davon einpolymerisiert enthält. In einer dritten Ausführung wird als polymere carboxysäuregruppenhaltige Verbindung ein Copolymer von wenigstens einem Maleinsäuremonomer, ausgewählt unter Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäuresalzen und Mischungen davon mit wenigstens einem C₂-C₈-Olefin eingesetzt.

[0013] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Additivzusammensetzung, bestehend aus einer Kombination aus wenigstens einem mit Carboxysäuregruppen modifizierten Polyamin und wenigstens einer davon verschiedenen polymeren carboxysäuregruppenhaltigen Verbindung. In einer ersten Ausführung wird als von dem Polyamin verschiedene polymere carboxysäuregruppenhaltige Verbindung ein Acrylsäure-Homopolymer eingesetzt. In einer zweiten Ausführung wird als von dem Polyamin verschiedene polymere carboxysäuregruppenhaltige Verbindung ein Copolymer eingesetzt, das wenigstens ein Acrylsäuremonomer, ausgewählt unter Acrylsäure, Acrylsäuresalzen und Mischungen davon und das wenigstens ein Maleinsäuremonomer, ausgewählt unter Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäuresalzen und Mischungen davon einpolymerisiert enthält. In einer dritten Ausführung wird als von dem Polyamin verschiedene polymere carboxysäuregruppenhaltige Verbindung ein Copolymer von wenigstens einem Maleinsäuremonomer, ausgewählt unter Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäuresalzen und Mischungen davon mit wenigstens einem C₂-C₈-Olefin eingesetzt.

[0014] Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen auf Basis der erfindungsgemäß eingesetzten Additive haben im Vergleich zu Wasch- und Reinigungsmitteln des Standes der Technik eine deutlich verbesserte Wasch- oder Reinigungsleistung. Die erfindungsgemäß verwendeten Additive eignen sich besonders für einen Einsatz zur Verbesserung der Wascheleistung flüssiger Textilwaschmittel. Eine Verbesserung der Wascheleistung umfasst erfindungsgemäß vor allem eine Steigerung der Primärwaschwirkung. Unter Primärwaschwirkung versteht man dabei die eigentliche Schmutzentfernung vom textilen Waschgut. Diese kann z.B. durch Messung des Weißgrades des Schmutzwebes vor und nach dem Waschen und Angabe der erzielten Remission (%) bestimmt werden. Die erfindungsgemäß verwendeten Additive können auch einen positiven Effekt auf die Sekundärwaschwirkung haben, d.h. die Verhinderung negativer Effekte, die durch Wiederablagerung des abgelösten Schmutzes aus der Waschflotte auf das Gewebe zustande kommen. Die erfindungsgemäß verwendeten Additive wirken sich speziell positiv auf die enzymatische Entfernung von Verunreinigungen aus. Dies gilt speziell für die proteolytische Entfernung von Verunreinigungen. Die auf die Enzymaktivität zurückzuführende Wascheleistung (Enzymleistung) ist in der Regel begrenzt, d.h. ab einer bestimmten Enzymkonzentration kann durch weitere Enzymzugabe keine Steigerung der Wascheleistung mehr erzielt werden. Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass durch die erfindungsgemäße Verwendung von speziellen säuregruppenhaltigen Verbindungen als Additiv bessere Enzymleistungen erzielt werden können, als mit aus dem Stand der Technik bekannten Additiven. Als Enzyme werden dabei insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen eingesetzt. Dies gilt speziell für die proteolytische Schmutzentfernung unter Verwendung von Proteasen, wie insbesondere Savinase. Überraschenderweise ist die Steigerung der Waschkraft dabei im Wesentlichen unabhängig von der Wasserhärte. Die erfindungsgemäß verwendeten Additive sind zudem mit einer Vielzahl weiterer Wasch- und Reinigungsmittelbestandteile, speziell den eingesetzten Tensiden, gut verträglich.

[0015] Bevorzugt enthält die Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, wenigstens einer säuregruppenhaltigen Verbindung, die ausgewählt ist unter organischen Komplexbildnern und polymeren carboxysäuregruppenhaltigen Verbindungen.

[0016] Geeignete organische Komplexbildner weisen im Allgemeinen bis zu 4 Säuregruppen auf, wobei es sich vorzugsweise um Carboxysäuregruppen, Phosphonsäuregruppen oder deren Salze handelt. Bevorzugt als Salze sind die Natrium- und Kaliumsalze sowie die Ammoniumsalze.

[0017] Geeignete polymere carboxysäuregruppenhaltige Verbindungen zeichnen sich durch ein höheres Molekulargewicht als die organischen Komplexbildner aus und weisen im Allgemeinen 5 oder mehr als 5 Säuregruppen auf, wobei es sich um Carboxysäuregruppen, deren Anhydride oder deren Salze handelt. Bevorzugt als Salze sind wasserlösliche Salze, speziell die Alkalimetallsalze, wie die Natrium- und Kaliumsalze, sowie die Ammoniumsalze.

[0018] Geeignete organische Komplexbildner sind C₄-C₃₀-Di-, -Tri- und -Tetracarbonsäuren wie z.B. Bernsteinsäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentantetracarbonsäure und Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren mit C₂-C₂₀-Alkyl- bzw. -Alkenyl-Resten.

[0019] Geeignete organische Komplexbildner sind weiterhin Hydroxycarbonsäuren und Polyhydroxycarbonsäuren (Zuckersäuren). Dazu zählen C₄-C₂₀-Hydroxycarbonsäuren wie z.B. Äpfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Schleimsäure, Milchsäure, Glutarsäure, Citronensäure, Tartronsäure, Glucoheptonsäure, Lactobionsäure und Saccharosemono-,

-di- und -tricarbonsäure.

[0020] Geeignete organische Komplexbildner sind weiterhin Hydroxyalkylphosphonsäuren, Aminophosphonsäuren und die Salze davon. Dazu zählen z.B. Phosphonobutantricarbonsäure, Aminotris-methylenphosphonsäure, Ethylen-diamintetraethylenphosphonsäure, Hexamethyldiamintetramethylenphosphonsäure, Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure, Morpholino-methandiphosphonsäure, 1-Hydroxy-C₁- bis C₁₀-alkyl-1,1-diphosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure.

[0021] Bevorzugt enthält die Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung einen organischen Komplexbildner, der wenigstens eine Aminopolycarbonsäure umfasst.

Geeignete Aminopolycarbonsäuren sind:

[0022] Nitrilotriessigsäure (NTA), Nitrilomonoessigdiopropionsäure, Nitrilotripropionsäure, β -Alanindiessigsäure (β -ADA), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure, 1,3-Propylendiamintetraessigsäure, 1,2-Propylendiamintetraessigsäure, N-(Alkyl)-ethylendiamintriessigsäure, N-(Hydroxyalkyl)-ethylendiamintriessigsäure, Ethylendiamintriessigsäure, Cyclohexylen-1,2-diamintetraessigsäure, Iminodibernsteinsäure, Ethylendiamindibernsteinsäure, Serindiessigsäure, Isoleucindiessigsäure, L-Aparagindiessigsäure, L-Glutamindiessigsäure, Methylglycindiessigsäure (MGDA) und die Salze der vorgenannten Aminopolycarbonsäuren.

[0023] Eine bevorzugte Aminopolycarbonsäure ist Methylglycindiessigsäure. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst der organische Komplexbildner Methylglycindiessigsäure oder besteht daraus.

[0024] Bevorzugt als polymere carbonsäuregruppenhaltige Verbindungen sind Acrylsäure-Homopolymere. Diese weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 800 bis 70000 g/mol, besonders bevorzugt von 900 bis 50000 g/mol, insbesondere von 1000 bis 20000 g/mol, speziell 1000 bis 10000 g/mol, auf. Der Begriff Acrylsäure-Homopolymer umfaßt dabei auch Polymere, in denen die Carbonsäuregruppen teilweise oder vollständig neutralisiert vorliegen. Dazu zählen Acrylsäure-Homopolymere, in denen die Carbonsäuregruppen teilweise oder vollständig in Form von Alkalimetallsalzen oder Ammoniumsalzen vorliegen. Bevorzugt sind Acrylsäure-Homopolymere, in denen die Carbonsäuregruppen protoniert sind oder in denen die Carbonsäuregruppen teilweise oder vollständig in Form von Natriumsalzen vorliegen. Als polymere carbonsäuregruppenhaltige Verbindungen besonders geeignete Homopolymere der Acrylsäure sind die Sokalan® PA Marken der BASF SE.

[0025] Geeignete polymere carbonsäuregruppenhaltige Verbindungen sind auch Oligomaleinsäuren, wie sie beispielsweise in EP-A 451 508 und EP-A 396 303 beschrieben sind.

[0026] Bevorzugt als polymere carbonsäuregruppenhaltige Verbindungen sind weiter Copolymere, die als Monomer A) wenigstens eine ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäure oder ein Dicarbonsäureanhydrid oder ein Salz davon sowie wenigstens ein Comonomer B) einpolymerisiert enthalten.

[0027] Bevorzugt ist das Monomer A) ausgewählt unter C₃-C₁₀-Monocarbonsäuren, Salzen von C₃-C₁₀-Monocarbonsäuren, C₄-C₈-Dicarbonsäuren, Anhydriden von C₄-C₈-Dicarbonsäuren, Salzen von C₄-C₈-Dicarbonsäuren und Mischungen davon. Monomere A) in Salzform werden vorzugsweise in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere der Alkalimetallsalze, wie Kalium- und vor allem Natriumsalze oder der Ammoniumsalze, eingesetzt. Die Monomere A) können jeweils ganz oder teilweise in Anhydridform vorliegen. Selbstverständlich können auch Mischungen der Monomere A) eingesetzt werden.

[0028] Die Monomere (A) sind vorzugsweise ausgewählt unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Citraconsäure, Citraconsäureanhydrid, Itaconsäure und Mischungen davon. Besonders bevorzugte Monomere (A) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Mischungen davon.

[0029] Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere enthalten vorzugsweise wenigstens ein Monomer A) in einer Menge von 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, einpolymerisiert.

[0030] Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere enthalten zusätzlich wenigstens ein Comonomer B) einpolymerisiert, das vorzugsweise ausgewählt ist unter C₂-C₃₀-Monoolefinen, Vinylaromaten, Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₁-C₃₀-Alkanolen, Estern von Vinylalkohol mit C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₂-C₃₀-Alkandiolen, Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₂-C₃₀-Aminoalkoholen, die eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, primären Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, N-Vinylactamen, offenkettigen N-Vinylamidverbindungen, Estern von Allylalkohol mit C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren, Estern von α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, Amiden α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, welche mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, N,N-Diallylaminen, N,N-Diallyl-N-alkylaminen, vinyl- und allylsubstituierten Stickstoffheterocyclen, Vinylethern, monoethylenisch ungesättigten Polyalkenen mit mehr als 30 Kohlenstoffatomen, und Mischungen davon.

[0031] Die Comonomere B) sind vorzugsweise ausgewählt unter C₂-C₃₀-Monoolefinen, Vinylaromaten, Estern α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₁-C₃₀-Alkanolen, Estern von Vinylalkohol mit C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, primären Amiden α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, N-Vinyllactamen, offenkettigen N-Vinylamidverbindungen, Vinylethern, monoethylenisch ungesättigten Polyalkenen und Mischungen davon.

[0032] Geeignete C₂-C₃₀-Monoolefine sind Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, Diisobuten (2-Methyl-4,4-dimethyl-1-penten), 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen, 1-Eicosen, 1-Docosen und 1-Tetracosen, 1-Hexacosen und Mischungen davon. Geeignet sind auch großtechnisch zu Verfügung stehende Olefingemische, z.B. Gemische von C₁₈-C₂₄- α -Olefinen, Gemische von C₂₀-C₂₄- α -Olefinen, etc.

[0033] Geeignet als Vinylaromaten sind Styrol, 2-Methylstyrol, 4-Methylstyrol, 2-(n-Butyl)styrol, 4-(n-Butyl)styrol, 4-(n-Decyl)styrol und besonders bevorzugt Styrol.

[0034] Geeignete Ester von Vinylalkohol mit C₁-C₃₀-Monocarbonsäuren sind z. B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyllaurat, Vinylstearat, Vinylpropionat, Versäurevinylester und Mischungen davon.

[0035] Geeignete Ester α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₁-C₃₀-Alkanolen sind Methyl(meth)acrylat, Methylethacrylat, Ethyl(meth)acrylat, Ethylethacrylat, n-Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, sec.-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butylethacrylat, n-Hexyl(meth)acrylat, n-Heptyl(meth)acrylat, n-Octyl(meth)acrylat, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, n-Undecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, Myristyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Palmityl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Arachinyl(meth)acrylat, Behenyl(meth)acrylat, Lignoceryl(meth)acrylat, Cerotiny(meth)acrylat, Melissinyl(meth)acrylat, Palmitoleinyl(meth)acrylat, Oleyl(meth)acrylat, Linolyl(meth)acrylat, Linolenyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat und Mischungen davon.

[0036] Geeignete Ester α,β -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit C₂-C₃₀-Alkandiolen sind z. B. 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, etc.

[0037] Geeignete ethylenisch ungesättigte Nitrile sind Acrylnitril, Methacrylnitril und Mischungen davon.

[0038] Geeignete primäre Amide α,β -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivate sind Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-Propyl(meth)acrylamid, N-(n-Butyl)(meth)acrylamid, N-(tert.-Butyl)(meth)acrylamid, etc.

[0039] Geeignete N-Vinyllactame und deren Derivate sind z. B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-5-ethyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-6-methyl-2-piperidon, N-Vinyl-6-ethyl-2-piperidon, N-Vinyl-7-methyl-2-caprolactam, N-Vinyl-7-ethyl-2-caprolactam etc.

[0040] Geeignete offenkettige N-Vinylamidverbindungen sind beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylbutyramid.

[0041] Geeignete vinyl- und allylsubstituierte Stickstoffheterocyclen sind N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, vinyl- und allylsubstituierte heteroaromatische Verbindungen, wie 2- und 4-Vinylpyridin, 2- und 4-Allylpyridin, und die Salze davon.

[0042] Geeignete monoethylenisch ungesättigte Polyalkene mit mehr als 30 Kohlenstoffatomen sind z.B. monoethylenisch ungesättigte Polyisobutene.

[0043] Die zuvor genannten Comonomere B) können in Form von einzelnen Comonomeren, zwei oder mehr als zwei beliebigen Comonomeren aus ein und derselben Substanzklasse oder zwei oder mehr als zwei beliebigen Comonomeren aus verschiedenen Substanzklassen eingesetzt werden.

[0044] Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere enthalten vorzugsweise wenigstens ein Comonomer B) in einer Menge von 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, einpolymerisiert.

[0045] In einer bevorzugten Ausführung wird als polymere carboxylsäuregruppenhaltige Verbindungen ein Co- oder Terpolymer eingesetzt, das wenigstens eine ungesättigte C₄-C₈-Dicarbonsäure oder ein Anhydrid oder ein Salz davon einpolymerisiert enthält.

[0046] Bevorzugt sind Co- und Terpolymere ungesättigter C₄-C₈-Dicarbonsäuren, die zusätzlich wenigstens ein Comonomer einpolymerisiert enthalten, das ausgewählt ist unter

i) monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Monocarbonsäuren,

ii) monoethylenisch ungesättigten C₂-C₂₂-Olefine, Vinylalkylethern mit C₁-C₈-Alkylgruppen, Styrol, Vinylester von C₁-C₈-Carbonsäuren, (Meth)acrylamid, Vinylpyrrolidon und Mischungen davon,

iii) (Meth)acrylester von C₁-C₈-Alkoholen, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamiden von C₁-C₈-Aminen, N-Vinylformamid, Vinylimidazol und Mischungen davon.

[0047] Vorzugsweise enthalten diese Co- und Terpolymere

5 bis 95 Gew.-% wenigstens einer ungesättigten C₄-C₈-Dicarbonsäure,

5 bis 95 Gew.-% wenigstens eines Monomers i),

0 bis 60 Gew.-% wenigstens eines Monomers ii) und

5 0 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Monomers iii),

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, einpolymerisiert.

[0048] Als ungesättigte C₄-C₈-Dicarbonsäuren sind Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Maleinsäure.

10 **[0049]** Die Gruppe (i) umfasst monoethylenisch ungesättigte C₃-C₈-Monocarbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure. Bevorzugt werden aus der Gruppe (i) Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt.

[0050] Bevorzugt werden aus der Gruppe (ii) C₂-C₆-Olefine, Vinylalkylether mit C₁-C₄-Alkylgruppen, Vinylacetat und Vinylpropionat eingesetzt.

15 **[0051]** Falls die Polymeren der Gruppe (ii) Vinylester einpolymerisiert enthalten, können diese auch teilweise oder vollständig zu Vinylalkohol-Struktureinheiten hydrolysiert vorliegen. Geeignete Co- und Terpolymere sind beispielsweise aus US-A 3 887 806 sowie DE-A 43 13 909 bekannt.

20 **[0052]** Besonders bevorzugt als polymere carboxylatgruppenhaltige Verbindungen sind Copolymere, die wenigstens ein Acrylsäuremonomer, ausgewählt unter Acrylsäure, Acrylsäuresalzen und Mischungen davon und wenigstens ein Maleinsäuremonomer, ausgewählt unter Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäuresalzen und Mischungen davon, einpolymerisiert enthalten. Diese weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 2500 bis 150000 g/mol, besonders bevorzugt von 2800 bis 70000 g/mol, insbesondere von 2900 bis 50000 g/mol, spezieller 3000 bis 30000 g/mol, auf. Umfaßt sind dabei auch Copolymere, in denen die Carboxylatgruppen teilweise oder vollständig neutralisiert vorliegen. Dazu können entweder zur Polymerisation Monomere in Salzform eingesetzt werden oder das resultierende Copolymer wird einer teilweisen oder vollständigen Neutralisation unterzogen. Bevorzugt sind Copolymere, in denen die Carboxylatgruppen protoniert sind oder teilweise oder vollständig in Form von Alkalimetallsalzen oder Ammoniumsalzen vorliegen. Bevorzugt als Alkalimetallsalze sind die Natrium- oder Kaliumsalze, speziell die Natriumsalze.

25 **[0053]** Bevorzugte polymere carboxylatgruppenhaltige Verbindungen sind Copolymere von Maleinsäure (bzw. Maleinsäuremonomeren) und Acrylsäure (bzw. Acrylsäuremonomeren) im Gewichtsverhältnis 10:90 bis 95:5, besonders bevorzugt solche im Gewichtsverhältnis 30:70 bis 90:10.

Bevorzugte polymere carboxylatgruppenhaltige Verbindungen sind weiterhin Terpolymere aus Maleinsäure (bzw. Maleinsäuremonomeren), Acrylsäure (bzw. Acrylsäuremonomeren) und einem Vinylester einer C₁-C₃-Carbonsäure im Gewichtsverhältnis von 10 (Maleinsäure) : 90 (Acrylsäure + Vinylester) bis 95 (Maleinsäure) : 10 (Acrylsäure + Vinylester). Das Gewichtsverhältnis von Acrylsäure zu Vinylester liegt vorzugsweise in einem Bereich von 30:70 bis 70:30.

35 **[0054]** Besonders geeignete polymere carboxylatgruppenhaltige Verbindungen auf der Basis von Acrylsäuremonomeren und Maleinsäuremonomeren sind die entsprechenden Sokalan® CP - Marken der BASF SE.

40 **[0055]** Besonders bevorzugt als polymere carboxylatgruppenhaltige Verbindungen sind Copolymere, die wenigstens einem Maleinsäuremonomer, ausgewählt unter Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäuresalzen und Mischungen davon und wenigstens ein C₂-C₈-Olefin einpolymerisiert enthalten. Diese weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 3000 bis 150000 g/mol, besonders bevorzugt von 5000 bis 70000 g/mol, insbesondere von 8000 bis 50000 g/mol, spezieller 10000 bis 30000 g/mol, auf. Umfaßt sind dabei auch Copolymere, in denen die Carboxylatgruppen teilweise oder vollständig neutralisiert vorliegen. Dazu können entweder zur Polymerisation Maleinsäuresalze eingesetzt werden oder das resultierende Copolymer wird einer teilweisen oder vollständigen Neutralisation unterzogen. Bevorzugt sind Copolymere, in denen die Carboxylatgruppen protoniert sind oder teilweise oder vollständig in Form von Alkalimetallsalzen oder Ammoniumsalzen vorliegen. Bevorzugt als Alkalimetallsalze sind die Natrium- oder Kaliumsalze, speziell die Natriumsalze.

45 **[0056]** Bevorzugte polymere carboxylatgruppenhaltige Verbindungen sind Copolymere von Maleinsäure mit C₂-C₈-Olefinen im Molverhältnis 40:60 bis 80:20, wobei Copolymere von Maleinsäure mit Ethylen, Propylen oder Isobuten im Molverhältnis 50:50 besonders bevorzugt sind. Besonders geeignete polymere carboxylatgruppenhaltige Verbindungen auf der Basis von Olefinen und Maleinsäure sind ebenfalls die entsprechenden Sokalan® CP - Marken der BASF SE.

50 **[0057]** Bevorzugte polymere carboxylatgruppenhaltige Verbindungen sind weiterhin die in der WO 2007/042450 beschriebenen Copolymere, die durch radikalische Copolymerisation von (A) 20 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomeren aus der Gruppe der monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren und Dicarbonsäureanhydride und (B) 20 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomeren aus der Gruppe der aliphatischen oder aromatischen Monoolefine erhältlich sind. Das Monomer (A) ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure. Das Monomer (B) ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Isobuten, Diisobuten, 1-Dodecen, C₁₈-C₂₄- α -Olefine, C₂₀-C₂₄- α -Olefinmischungen, Polyisobutene mit im Mittel 12 bis 100 Kohlenstoffatomen

und Styrol. Bevorzugt wird ein Copolymer eingesetzt, das auf einer Mischung aus (B1) mindestens einem Monoolefin mit < 8 Kohlenstoffatomen und (B2) mindestens einem Monoolefin mit > 10 Kohlenstoffatomen als Komponente (B) basiert. Insbesondere wird ein Copolymer eingesetzt, das durch radikalische Copolymerisation von (A) 30 bis 70 Gew.-% Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, (B1) 20 bis 40 Gew.-% Isobuten und (B2) 5 bis 20 Gew.-% eines C₁₈-C₂₄- α -Olefins erhältlich ist.

[0058] Bevorzugte polymere carboxylgruppenhaltige Verbindungen sind weiterhin Pfropfpolymerisate ungesättigter Carbonsäuren auf niedermolekulare Kohlenhydrate oder hydrierte Kohlenhydrate, vgl. US-A 5,227,446, DE-A 44 15 623 und DE-A 43 13 909.

[0059] Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinylacrylsäure sowie Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure, die in Mengen von 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, aufgefropft werden.

[0060] Zur Modifizierung können zusätzlich bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert vorliegen. Geeignete modifizierende Monomere sind die oben genannten Monomere der Gruppen (ii) und (iii).

[0061] Als Pfropfgrundlage sind abgebaute Polysaccharide wie z.B. saure oder enzymatisch abgebaute Stärken, Inuline oder Zellulose, Eiweißhydrolysate und reduzierte (hydrierte oder hydrierend aminierte) abgebaute Polysaccharide wie z.B. Mannit, Sorbit, Aminosorbit und N-Alkylglucamin geeignet sowie auch Polyalkylenglycole mit Molmassen mit bis zu M_w = 5.000 wie z.B. Polyethylenglycole, Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Butylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Propylenoxid/Butylenoxid-Blockcopolymerisate und alkoxylierte ein- oder mehrwertige C₁-C₂₂-Alkohole, vgl. US-A 5 756 456.

[0062] Bevorzugt werden aus dieser Gruppe gepfropfte abgebaute bzw. abgebaute reduzierte Stärken und gepfropfte Polyethylenoxide eingesetzt, wobei 20 bis 80 Gew.-% Monomere, bezogen auf die Pfropfkomponente, bei der Pfropfpolymerisation eingesetzt werden. Zur Pfropfung wird vorzugsweise eine Mischung von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis von 90:10 bis 10:90 eingesetzt.

[0063] Geeignete polymere carboxylgruppenhaltige Verbindungen sind weiterhin Polyglyoxylsäuren, die beispielsweise in EP-B 001 004, US-A 5 399 286, DE-A 41 06 355 und EP-A 0 656 914 beschrieben sind. Die Endgruppen der Polyglyoxylsäuren können unterschiedliche Strukturen aufweisen.

[0064] Als polymere carboxylgruppenhaltige Verbindungen geeignete Polyamidocarbonsäuren und modifizierte Polyamidocarbonsäuren sind beispielsweise bekannt aus EP-A 454 126, EP-B 511 037, WO-A 94/01486 und EP-A 581 452.

[0065] Geeignete polymere carboxylgruppenhaltige Verbindungen sind weiterhin mit Carboxylgruppen modifizierte Polyamine, bevorzugt Polyakrylenimine, speziell Polyethylenimine. Mit Carboxylgruppen modifizierte Polyakrylenimine sind z.B. durch Umsetzung eines Polyakrylenamins mit einer Chloralkansäure, wie Chloroessigsäure, erhältlich. In den mit Carboxylgruppen modifizierten Polyaminen können die Carboxylgruppen protoniert oder teilweise oder vollständig neutralisiert vorliegen. In einer geeigneten Ausführung liegen die Carboxylgruppen teilweise oder vollständig in Form von Alkalimetallsalzen oder Ammoniumsalzen vor. Bevorzugt sind mit Carboxylgruppen modifizierte Polyamine, in denen die Carboxylgruppen teilweise oder vollständig in Form von Natriumsalzen vorliegen. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der mit Carboxylgruppen modifizierten Polyamine liegt vorzugsweise in einem Bereich von 1000 bis 200000, besonders bevorzugt 10000 bis 100000. Der Substitutionsgrad der Stickstoffatome mit Substituenten, die eine Carboxylgruppe tragen, liegt vorzugsweise in einem Bereich von 1 bis 100%, besonders bevorzugt von 5 bis 95%. Bevorzugt sind carboxymethylierte Polyethylenimine. Diese weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht in einem Bereich von 1000 bis 200000, besonders bevorzugt 10000 bis 100000, auf. Der Carboxymethylierungsgrad der Stickstoffatome liegt vorzugsweise in einem Bereich von 1 bis 100%, besonders bevorzugt von 5 bis 95%. Ein geeignetes kommerzielles Produkt ist Trilon ® P der BASF SE (carboxymethyliertes Polyethylenimin, Molekulargewicht 50000, Substitutionsgrad 80%).

[0066] Als polymere carboxylgruppenhaltige Verbindungen verwendet man insbesondere auch Polyasparaginsäuren oder Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren, C₄-C₂₅-Mono- oder -Dicarbonsäuren und/oder C₄-C₂₅-Mono- oder -Diaminen. Besonders bevorzugt werden in phosphorhaltigen Säuren hergestellte, mit C₆-C₂₂-Mono- oder -Dicarbonsäuren bzw. mit C₆-C₂₂-Mono- oder -Diaminen modifizierte Polyasparaginsäuren eingesetzt.

[0067] Als polymere carboxylgruppenhaltige Verbindungen geeignete Kondensationsprodukte der Zitronensäure mit Hydroxycarbonsäuren oder Polyhydroxyverbindungen sind z.B. bekannt aus WO-A 93/22362 und WO-A 92/16493. Solche Carboxylgruppen enthaltende Kondensate haben üblicherweise Molmassen bis zu 10 000, vorzugsweise bis zu 5 000.

[0068] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist die Verwendung einer Kombination aus Methylglycindisäure und wenigstens einer polymeren carboxylgruppenhaltigen Verbindung als Additiv in einer enzymhaltigen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung zur Verbesserung der Wasch- oder Reinigungsleistung.

[0069] Bevorzugt enthält diese Kombination als polymere carboxylgruppenhaltige Verbindung wenigstens ein

Acrylsäure-Homopolymer. Speziell besteht diese Kombination aus Methylglycindiessigsäure und wenigstens einem Acrylsäure-Homopolymer. Geeignete Acrylsäure-Homopolymere sind die zuvor genannten und deren Alkalimetall- und Ammoniumsalze, bevorzugt deren Natriumsalze. Die in der Kombination eingesetzten Acrylsäure-Homopolymere weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 800 bis 70000 g/mol, besonders bevorzugt von 900 bis 50000 g/mol, insbesondere von 1000 bis 20000 g/mol, speziell 1000 bis 10000 g/mol, auf.

[0070] Desweiteren bevorzugt enthält die Kombination aus Methylglycindiessigsäure und wenigstens einer polymeren carboxysäuregruppenhaltigen Verbindung wenigstens ein Copolymer, das wenigstens ein Acrylsäuremonomer, ausgewählt unter Acrylsäure, Acrylsäuresalzen und Mischungen davon und wenigstens ein Maleinsäuremonomer, ausgewählt unter Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäuresalzen und Mischungen davon, einpolymerisiert enthält. Speziell besteht diese Kombination aus Methylglycindiessigsäure und wenigstens einem solchen Copolymer. Die in der Kombination eingesetzten Copolymere weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 2500 bis 150000 g/mol, besonders bevorzugt von 2800 bis 70000 g/mol, insbesondere von 2900 bis 50000 g/mol, spezieller 3000 bis 30000 g/mol, auf.

[0071] Desweiteren bevorzugt enthält die Kombination aus Methylglycindiessigsäure und wenigstens einer polymeren carboxysäuregruppenhaltigen Verbindung wenigstens ein Copolymer, das wenigstens ein Maleinsäuremonomer, ausgewählt unter Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäuresalzen und Mischungen davon und wenigstens ein C₂-C₈-Olefin einpolymerisiert enthält. Speziell besteht diese Kombination aus Methylglycindiessigsäure und wenigstens einem solchen Copolymer. Die in der Kombination eingesetzten Copolymere weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 3000 bis 150000 g/mol, besonders bevorzugt von 5000 bis 70000 g/mol, insbesondere von 8000 bis 50000 g/mol, spezieller 10000 bis 30000 g/mol, auf.

[0072] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist die Verwendung einer Kombination (im Folgenden auch als zweite Kombination bezeichnet) aus wenigstens einem mit Carboxysäuregruppen modifizierten Polyamin und wenigstens einer davon verschiedenen polymeren carboxysäuregruppenhaltigen Verbindung als Additiv in einer enzymhaltigen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung zur Verbesserung der Wasch- oder Reinigungsleistung.

[0073] Für diese zweite Kombination geeignete mit Carboxysäuregruppen modifizierte Polyamine sind die zuvor genannten, bevorzugt Polyakrylenimine, speziell Polyethylenimine. Die Carboxysäuregruppen liegen protoniert oder teilweise oder vollständig neutralisiert vor. In einer geeigneten Ausführung liegen die Carboxysäuregruppen teilweise oder vollständig in Form von Alkalimetallsalzen oder Ammoniumsalzen vor. Bevorzugt sind mit Carboxysäuregruppen modifizierte Polyamine, in denen die Carboxysäuregruppen teilweise oder vollständig in Form von Natriumsalzen vorliegen. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der mit Carboxysäuregruppen modifizierten Polyamine liegt vorzugsweise in einem Bereich von 1000 bis 200000, besonders bevorzugt 10000 bis 100000. Der Substitutionsgrad der Stickstoffatome mit Substituenten, die eine Carboxysäuregruppe tragen, liegt vorzugsweise in einem Bereich von 1 bis 100%, besonders bevorzugt von 5 bis 95%. Bevorzugt sind carboxymethylierte Polyethylenimine. Diese weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht in einem Bereich von 1000 bis 200000, besonders bevorzugt 10000 bis 100000, auf. Der Carboxymethylierungsgrad der Stickstoffatome liegt vorzugsweise in einem Bereich von 1 bis 100%, besonders bevorzugt von 5 bis 95%. Ein geeignetes kommerzielles Produkt ist Trilon® P der BASF SE.

[0074] Bevorzugt enthält die zweite Kombination als von dem Polyamin verschiedene polymere carboxysäuregruppenhaltige Verbindung wenigstens ein Acrylsäure-Homopolymer. Speziell besteht diese Kombination aus einem carboxymethylierten Polyethylenimin und wenigstens einem Acrylsäure-Homopolymer. Geeignete Acrylsäure-Homopolymere sind die zuvor genannten und deren Alkalimetall- und Ammoniumsalze, bevorzugt deren Natriumsalze. Die in der Kombination eingesetzten Acrylsäure-Homopolymere weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 800 bis 70000 g/mol, besonders bevorzugt von 900 bis 50000 g/mol, insbesondere von 1000 bis 20000 g/mol, speziell 1000 bis 10000 g/mol, auf.

[0075] Desweiteren bevorzugt enthält die zweite Kombination als von dem Polyamin verschiedene polymere carboxysäuregruppenhaltige Verbindung wenigstens ein Copolymer, das wenigstens ein Acrylsäuremonomer, ausgewählt unter Acrylsäure, Acrylsäuresalzen und Mischungen davon und wenigstens ein Maleinsäuremonomer, ausgewählt unter Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäuresalzen und Mischungen davon, einpolymerisiert enthält. Speziell besteht diese Kombination aus einem carboxymethylierten Polyethylenimin und wenigstens einem solchen Copolymer. Die in der Kombination eingesetzten Copolymere, die wenigstens ein Acrylsäuremonomer und wenigstens ein Maleinsäuremonomer einpolymerisiert enthalten, weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 2500 bis 150000 g/mol, besonders bevorzugt von 2800 bis 70000 g/mol, insbesondere von 2900 bis 50000 g/mol, spezieller 3000 bis 30000 g/mol, auf.

[0076] Desweiteren bevorzugt enthält die zweite Kombination als von dem Polyamin verschiedene polymere carboxysäuregruppenhaltige Verbindung wenigstens ein Copolymer, das wenigstens ein Maleinsäuremonomer, ausgewählt unter Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäuresalzen und Mischungen davon und wenigstens ein C₂-C₈-Olefin einpolymerisiert enthält. Speziell besteht diese Kombination aus einem carboxymethylierten Polyethylenimin und wenigstens einem solchen Copolymer. Die in der Kombination eingesetzten Copolymere, die wenigstens ein Maleinsäu-

remonomer und wenigstens ein C₂-C₈-Olefin einpolymerisiert enthalten weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 3000 bis 150000 g/mol, besonders bevorzugt von 5000 bis 70000 g/mol, insbesondere von 8000 bis 50000 g/mol, spezieller 10000 bis 30000 g/mol, auf.

[0077] Die zuvor genannten Additive werden erfindungsgemäß zur Verbesserung der Wasch- oder Reinigungsleistung einer enzymhaltigen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung verwendet. Die Enzyme sind vorzugsweise ausgewählt unter Hydrolasen, wie Proteasen, Esterasen, Glucosidasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen, Mannanasen, anderen Glykosylhydrolasen und Gemischen der zuvor genannten Enzyme. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxireduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe.

[0078] Geeignete Hydrolasen sind z.B. α -Glucosidasen (EC-Nummer 3.2.1.20), β -Glucosidasen (Ovozyme; EC-Nummer 3.2.1.20), Amylasen (Purastar, Termamyl, Stainzyme, Duramyl), Mannanasen (Purabrite, Mannastar, Mannaway) und Cellulasen (Carezyme, Celluzyme, Endolase, Puradax). Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen (EC-Nummer 3.2.1.1), Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

[0079] Geeignete Lipasen sind Esterasen, wie Lipex und Lipolase. Beispiele für lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen.

[0080] Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen.

[0081] Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Additive in Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung eingesetzt, die wenigstens eine Protease und/oder Amylase enthalten. In einer speziellen Ausführung enthalten diese Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen wenigstens eine Glucosidase. Die erfindungsgemäßen Additive eignen sich insbesondere für Zusammensetzungen, die wenigstens eine Protease vom Subtilisin-Typ (Savinase, Alcalase, Esperase; EC-Nummer 3.4.21.62) enthalten. Dazu zählen auch Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden.

[0082] Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Additive weiterhin in Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung eingesetzt, die eine Enzymmischung enthalten. Bevorzugt sind beispielsweise Enzymmischungen, die folgende Enzyme enthalten oder aus ihnen bestehen:

- Protease und Amylase,
- Protease und Lipase (bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen),
- Protease und Cellulase,
- Amylase, Cellulase und Lipase (bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen),
- Protease, Amylase und Lipase (bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen)
- Protease, Lipase (bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen) und Cellulase.

[0083] Besonders bevorzugt sind Protease und/oder Amylase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit Glucosidasen. Bevorzugt als Proteasen in den zuvor genannten Mischungen sind Proteasen vom Subtilisin-Typ (Savinase, etc.; EC-Nummer 3.4.21.62).

[0084] Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme beträgt vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,15 bis 2,5 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung.

[0085] Neben den erfindungsgemäß verwendeten Additiven und Enzymen enthalten die flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel Tensid(e), wobei anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden können. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden. Der Gesamtsidengehalt des flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel beträgt vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung.

[0086] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol

Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 EO, C₉-C₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Geeignet sind auch Alkoholethoxylate, die eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen (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 oder 30 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind einsetzbar. Hierbei können Blockcopolymere mit EO-PO-Blockeinheiten bzw. PO-EO-Blockeinheiten eingesetzt werden, aber auch EO-PO-EO-Copolymere bzw. PO-EO-PO-Copolymere. Selbstverständlich sind auch gemischt alkoxylierte Niotenside einsetzbar, in denen EO- und PO-Einheiten nicht blockweise, sondern statistisch verteilt sind. Solche Produkte sind durch gleichzeitige Einwirkung von Ethylen- und Propylenoxid auf Fettalkohole erhältlich.

[0087] Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel (1)

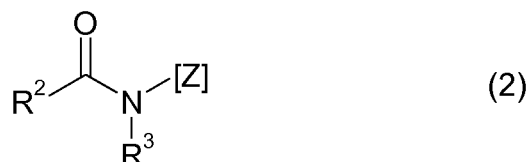


eingesetzt werden, worin R¹ für einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen steht und G für eine Glykosideinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0088] 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 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

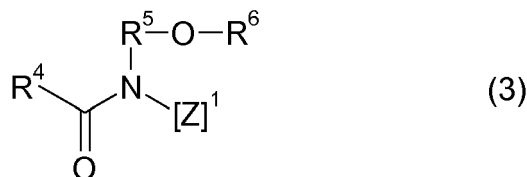
[0089] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0090] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (2),



worin R²C(=O) für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R³ 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.

[0091] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (3)



worin R⁴ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R⁵ für einen linearen,

verzweigten oder cyclischen Alkylenrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einen Arylenrest mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen und R⁶ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁-C₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z]¹ für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes. [Z]¹ wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise gemäß WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0092] Der Gehalt an nichtionischen Tensiden beträgt in den flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% und insbesondere 2 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen das Gesamtgewicht der Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung.

[0093] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0094] Weitere geeignete Anionentenside sind sulfierte 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 sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0095] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbestern 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-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-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 Anionentenside.

[0096] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0097] Weitere geeignete Anionentenside 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-C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit engerr 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.

[0098] Insbesondere bevorzugte anionische Tenside sind Seifen. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, (hydrierten) Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0099] 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.

[0100] Der Gehalt bevorzugter flüssiger Wasch- oder Reinigungsmittel an anionischen Tensiden (einschließlich der Seifen) beträgt 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung.

[0101] Die Viskosität der flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel kann mit üblichen Standardmethoden (beispiels-

weise Brookfield-Viskosimeter LVT-II bei 20 U/min und 20 °C, Spindel 3) gemessen werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 100 bis 5000 mPas. Bevorzugte Mittel haben Viskositäten von 300 bis 4000 mPas, wobei Werte zwischen 1000 und 3000 mPas besonders bevorzugt sind.

[0102] Zusätzlich können die flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel weitere Inhaltsstoffe enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels weiter verbessern. In der Regel enthalten bevorzugte Mittel zusätzlich zu den eingesetzten Additiven und wenigstens einem Enzym und wenigstens einem Tensid einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Elektrolyte, nichtwässrigen Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotope, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel sowie UV-Absorber.

[0103] Als Gerüststoffe bzw. Builder, die in den flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe) und Carbonate sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen. Der Einsatz solcher Gerüststoffe ist jedoch nicht bevorzugt.

[0104] Als Elektrolyte aus der Gruppe der anorganischen Salze kann eine breite Anzahl der verschiedensten Salze eingesetzt werden. Bevorzugte Kationen sind die Alkali- und Erdalkalimetalle, bevorzugte Anionen sind die Halogenide und Sulfate. Aus herstellungstechnischer Sicht ist der Einsatz von NaCl oder $MgCl_2$ in den Mitteln bevorzugt. Der Anteil an Elektrolyten beträgt üblicherweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung.

[0105] Die erfindungsgemäße, bzw. zur erfindungsgemäßen Verwendung eingesetzte Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung enthält wenigstens ein Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind ausgewählt unter Wasser, nichtwässrigen Lösungsmitteln und Mischungen davon. Als nichtwässrige Lösungsmittel werden vorzugsweise nichtwässrige organische Lösungsmittel eingesetzt. Bevorzugte nichtwässrige organische Lösungsmittel sind solche, die unter Normalbedingungen (20 °C, 1013 mbar) vollständig mit Wasser mischbar sind.

[0106] Der Lösungsmittelgehalt der Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung beträgt vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0107] Nichtwässrige Lösungsmittel, die in den flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden können, stammen beispielsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglykol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propylether, Dipropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Di-isopropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, i-Butoxy-ethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Nichtwässrige Lösungsmittel können in den flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln in Mengen zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, bevorzugt aber unter 12 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 9 Gew.-% eingesetzt werden.

[0108] In einer bevorzugten Ausführung handelt es sich bei der erfindungsgemäßen, bzw. der zur erfindungsgemäßen Verwendung eingesetzten flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung um eine wässrige Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung. Geeignete wässrige Lösungsmittel sind Wasser und Gemische aus Wasser und wenigstens einem wassermischbaren nichtwässrigen Lösungsmittel. Der Gehalt an nichtwässrigen Lösungsmitteln beträgt vorzugsweise höchstens 25 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Lösungsmittels.

[0109] Der Gehalt der Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung an wässrigen Lösungsmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 15 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0110] Um den pH-Wert der flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel in den gewünschten Bereich zu bringen, kann der Einsatz von pH-Stellmitteln angezeigt sein. Einsetzbar sind hier sämtliche bekannten Säuren bzw. Laugen, sofern sich ihr Einsatz nicht aus anwendungstechnischen oder ökologischen Gründen bzw. aus Gründen des Verbraucherschutzes verbietet. Üblicherweise überschreitet die Menge dieser Stellmittel 7 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, nicht.

[0111] Um den ästhetischen Eindruck der flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

[0112] Als Schauminhibitoren, die in den flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können.

[0113] Geeignete Antiredepositionsmittel, die auch als "soil repellents" bezeichnet werden, sind beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxygruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropylgruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether. Geeignete Soil-Release-Polymere sind beispielsweise Polyester aus Polyethylenoxiden mit Ethylenglycol und/oder Propylenglycol und aromatischen Dicarbonsäuren oder aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren; Polyester aus einseitig endgruppenverschlossenen Polyethylenoxiden mit zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen und Dicarbonsäure, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglycolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Insbesondere bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und Terephthalsäure-Polymere. Derartige Polyester sind bekannt, beispielsweise aus US 3,557,039, GB-A 11 54 730, EP-A 0 185 427, EP-A 0 241 984, EP-A 0 241 985, EP-A 0 272 033 und US-A 5,142,020. Weitere geeignete Soil-Release-Polymere sind amphiphile Pfpf- oder Copolymere von Vinyl- und/oder Acrylestern auf Polyalkylenoxide (vgl. US 4,746,456, US 4,846,995, DE-A 37 11 299, US 4,904,408, US 4,846,994 und US 4,849,126) oder modifizierte Cellulosen wie z.B. Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Carboxymethylcellulose.

[0114] Optische Aufheller (sogenannte "Weißtöner") können den flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln zugesetzt werden, um Vergraunungen und Vergilbungen der behandelten textilen Flächengebilde zu beseitigen. Diese Stoffe ziehen auf die Faser auf und bewirken eine Aufhellung und vorgetäuschte Bleichwirkung, indem sie unsichtbare Ultraviolettstrahlung in sichtbares längerwelliges Licht umwandeln, wobei das aus dem Sonnenlicht absorbierte ultraviolette Licht als schwach bläuliche Fluoreszenz abgestrahlt wird und mit dem Gelbton der vergrauten bzw. vergilbten Wäsche reines Weiß ergibt. Geeignete Verbindungen stammen beispielsweise aus den Substanzklassen der 4,4'-Diamino-2,2'-stilben-disulfonsäuren (Flavonsäuren), 4,4'-Distyryl-biphenylen, Methylumbelliferone, Cumarine, Dihydrochinolinone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme sowie der durch Heterocyclen substituierten Pyrenderivate. Die optischen Aufheller werden üblicherweise in Mengen zwischen 0,03 und 0,3 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, eingesetzt.

[0115] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

[0116] Da textile Flächengebilde, insbesondere aus Reyon, Zellwolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern neigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind, können die Mittel synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, Fettalkylolesten, Fettalkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

[0117] Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden, Germiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat.

[0118] Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln und/oder den behandelten textilen Flächengebilden zu verhindern, können die Mittel Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

[0119] Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den Mitteln zusätzlich beigefügt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Moleküliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Externe Antistatika sind beispielsweise in den Patentanmeldungen FR 1,156,513, GB 873 214 und GB 839 407 beschrieben. Die hier offenbarten Lauryl-(bzw. Stearyl-) dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich als Antistatika für textile Flächengebilde bzw. als Zusatz zu Waschmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird.

[0120] Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens, der Wiederbenetzbarkeit der behandelten textilen Flächengebilde und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten textilen Flächengebilde können in den flüssigen Wasch-

oder Reinigungsmitteln beispielsweise Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der Mittel durch ihre schauminhibierenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silikone liegen bei 25 °C im Bereich zwischen 100 und 100 000 mPas, wobei die Silikone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt werden können.

[0121] Schließlich können die flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten textilen Flächengebilde aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet.

[0122] Die erhaltenen wässrigen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel weisen keinen Bodensatz auf; in einer bevorzugten Ausführungsform sind sie transparent oder zumindest transluzent. Vorzugsweise weisen die wässrigen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel eine Transmission des sichtbaren Lichtes von mindestens 30%, vorzugsweise 50%, insbesondere bevorzugt 75%, am meisten bevorzugt 90% auf. Alternativ können die erfindungsgemäßen Verdicker in opake Wasch- oder Reinigungsmittel eingearbeitet werden.

[0123] Neben diesen Bestandteilen kann ein wässriges Wasch- oder Reinigungsmittel dispergierte Partikel, deren Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung 0,01 bis 10 000 µm beträgt, enthalten.

[0124] Partikel können Mikrokapseln als auch Granulate, Compounds und Duftperlen sein, wobei Mikrokapseln bevorzugt sind.

[0125] Unter dem Begriff "Mikrokapsel" werden Aggregate verstanden, die mindestens einen festen oder flüssigen Kern enthalten, der von mindestens einer kontinuierlichen Hülle, insbesondere einer Hülle aus Polymer(en), umschlossen ist. Üblicherweise handelt es sich um mit filmbildenden Polymeren umhüllte feindisperse flüssige oder feste Phasen, bei deren Herstellung sich die Polymere nach Emulgierung und Koazervation oder Grenzflächenpolymerisation auf dem einzuhüllenden Material niederschlagen. Die mikroskopisch kleinen Kapseln lassen sich wie Pulver trocknen. Neben einkernigen Mikrokapseln sind auch mehrkernige Aggregate, auch Mikrosphären genannt, bekannt, die zwei oder mehr Kerne im kontinuierlichen Hüllmaterial verteilt enthalten. Ein- oder mehrkernige Mikrokapseln können zudem von einer zusätzlichen zweiten, dritten etc. Hülle umschlossen sein. Bevorzugt sind einkernige Mikrokapseln mit einer kontinuierlichen Hülle. Die Hülle kann aus natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen Materialien bestehen. Natürliches Hüllmaterialien sind beispielsweise Gummi arabicum, Agar Agar, Agarose, Maltodextrine, Alginsäure bzw. ihre Salze, z.B. Natrium- oder Calciumalginat, Fette und Fettsäuren, Cetylalkohol, Collagen, Chitosan, Lecithine, Gelatine, Albumin, Schellack, Polysaccharide, wie Stärke oder Dextran, Sucrose und Wachse. Halbsynthetische Hüllmaterialien sind unter anderem chemisch modifizierte Cellulosen, insbesondere Celluloseester und -ether, z.B. Celluloseacetat, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Carboxymethylcellulose, sowie Stärkederivate, insbesondere Stärkeether und -ester. Synthetische Hüllmaterialien sind beispielsweise Polymere wie Polyacrylate, Polyamide, Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon. Im Inneren der Mikrokapseln können empfindliche, chemisch oder physikalisch inkompatible sowie flüchtige Komponenten (= Wirkstoffe) des wässrigen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels lager- und transportstabil eingeschlossen werden. In den Mikrokapseln können sich beispielsweise optische Aufheller, Tenside, Komplexbildner, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Färbund Duftstoffe, Antioxidantien, Gerüststoffe, Enzyme, Enzym-Stabilisatoren, antimikrobielle Wirkstoffe, Vergrauungsinhibitoren, Antiredepositionsmittel, pH-Stellmittel, Elektrolyte, Schauminhibitoren und UV-Absorber befinden.

[0126] Die Mikrokapseln können ferner kationische Tenside, Vitamine, Proteine, Konservierungsmittel, Waschkraftverstärker oder Perlglanzgeber enthalten. Die Füllungen der Mikrokapseln können Feststoffe oder Flüssigkeiten in Form von Lösungen oder Emulsionen bzw. Suspensionen sein.

[0127] Die Mikrokapseln können im herstellungsbedingten Rahmen eine beliebige Form aufweisen, sie sind jedoch bevorzugt näherungsweise kugelförmig. Ihr Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung kann je nach den in ihrem Inneren enthaltenen Komponenten und der Anwendung zwischen 0,01 µm (visuell nicht als Kapsel erkennbar) und 10 000 µm liegen. Bevorzugt sind sichtbare Mikrokapseln mit einem Durchmesser im Bereich von 100 µm bis 7 000 µm, insbesondere von 400 µm bis 5 000 µm. Die Mikrokapseln sind nach bekannten Verfahren zugänglich, wobei der Koazervation und der Grenzflächenpolymerisation die größte Bedeutung zukommt. Als Mikrokapseln lassen sich sämtliche auf dem Markt angebotenen tensidstabilen Mikrokapseln einsetzen, beispielsweise die Handelsprodukte (in Klammern angegeben ist jeweils das Hüllmaterial) Hallcrest Microcapsules (Gelatine, Gummi Arabicum), Coletica Thalaspheeres (maritimes Collagen), Lipotec Millicapseln (Alginsäure, Agar-Agar), Induchem Unispheres (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose); Unicerin C30 (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose), Kobo Glycospheres (modifizierte Stärke, Fettsäureester, Phospholipide), Softspheres (modifiziertes

Agar Agar) und Kuhs Probiol Nanospheres (Phospholipide).

[0128] Alternativ können auch Partikel eingesetzt werden, die keine Kern-Hülle-Struktur aufweisen, sondern in denen der Wirkstoff in einer Matrix aus einem matrix-bildenden Material verteilt ist. Solche Partikel werden auch als "Speckles" bezeichnet.

[0129] Ein bevorzugtes matrix-bildendes Material ist Alginat. Zur Herstellung Alginat-basierter Speckles wird eine wässrige Alginat-Lösung, welche auch den einzuschließenden Wirkstoff bzw. die einzuschließenden Wirkstoffe enthält, vertropft und anschließend in einem Ca^{2+} -Ionen oder Al^{3+} -Ionen enthaltendem Fällbad ausgehärtet.

[0130] Alternativ können anstelle von Alginat andere, matrix-bildende Materialien eingesetzt werden. Beispiele für matrix-bildende Materialien umfassen Polyethylenglykol, Polyvinylpyrrolidon, Polymethacrylat, Polylysin, Poloxamer, Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Polyethylenoxid, Polyethoxyoxazolin, Albumin, Gelatine, Acacia, Chitosan, Cellulose, Dextran, Ficoll®, Stärke, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Hyaluronsäure, Carboxymethylcellulose, Carboxymethylcellulose, deacetyliertes Chitosan, Dextransulfat und Derivate dieser Materialien. Die Matrixbildung erfolgt bei diesen Materialien beispielsweise über Gelierung, Polyanion-Polykation-Wechselwirkungen oder Polyelektrolyt-Metallion Wechselwirkungen. Die Herstellung von Partikeln mit diesen matrixbildenden Materialien ist an sich bekannt.

[0131] Die Partikel können stabil in den wässrigen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel dispergiert werden. Stabil bedeutet, dass die Mittel bei Raumtemperatur und bei 40 °C über einen Zeitraum von mindestens 4 Wochen und bevorzugt von mindestens 6 Wochen stabil sind, ohne dass die Mittel aufrahmen oder sedimentieren. Die erfindungsgemäßen Verdicker bewirken durch die Viskositätserhöhung eine kinetische Verlangsamung der Sedimentation der Partikel und somit deren Stabilisierung im Schwebestand.

[0132] Die Freisetzung der Wirkstoffe aus den Mikrokapseln oder Speckles erfolgt üblicherweise während der Anwendung der sie enthaltenden Mittel durch Zerstörung der Hülle bzw. der Matrix infolge mechanischer, thermischer, chemischer oder enzymatischer Einwirkung.

[0133] Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel können zum Reinigen von textilen Flächengeweben und/oder harten Oberflächen verwendet werden. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können in Form eines Hand- oder Maschinengeschirrspülmittels, Allzweckreiniger für nicht-textile Oberflächen, z.B. aus Metall, lackiertem Holz oder Kunststoff, oder Reinigungsmittel für keramische Erzeugnisse, wie Porzellan, Fliesen, Kacheln vorliegen. Bevorzugt liegen die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel in Form eines flüssigen Textilwaschmittels vor. Diese können gewünschtenfalls auch pastös formuliert werden.

[0134] Zur Herstellung der flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel können die Tenside, die organische Komplexbildnern und/oder polymeren carboxysäuregruppenhaltigen Verbindungen, Enzym(e) und die fakultativen Komponenten in beliebiger Reihenfolge miteinander vereint werden. Zum Beispiel können die sauren Komponenten wie beispielsweise die linearen Alkylsulfonate, Zitronensäure, Borsäure, Phosphonsäure, die Fettalkoholethersulfate, usw. vorgelegt und die nichtionischen Tenside zugegeben werden. Anschließend wird eine Base wie beispielsweise NaOH, KOH, Triethanolamin oder Monoethanolamin gefolgt von der Fettsäure, falls vorhanden, zugegeben. Darauf folgend werden die restlichen Inhaltsstoffe und die Lösungsmittel des wässrigen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel zu der Mischung gegeben. Dann wird das erfindungsgemäße Additiv zugegeben und, gegebenenfalls der pH-Wert korrigiert, z. B. auf einen Wert von 8 bis 9,5.

[0135] Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Additive besteht darin, dass sie sich auch zur nachträglichen Einarbeitung in eine Wasch- oder Reinigungsmittelvorformulierung (post addition) eignen.

[0136] Gegebenenfalls können abschließend zu dispergierende Partikel zugegeben und durch Mischen homogen in dem wässrigen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel verteilt werden.

[0137] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veranschaulicht.

Beispiele

I. Ermittlung der Waschleistung von zwei Waschmittelformulierungen A und B

[0138] Die Waschbedingungen sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Waschmittelformulierungen sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 1:

Waschgerät	Launderometer der Fa. Atlas, Chicago, USA
Waschzyklen	1 pro Schmutzgewebetyp
Spülzyklen	1
Waschtemperatur	40°C

EP 2 083 067 A1

(fortgesetzt)

Waschdauer	30 min. (inklusive Aufheizzeit)
Wasserhärte	nach Angabe (0 bzw. 4 mmol/l*)); Ca:Mg = 4:1
Flottenmenge	250 ml
Flottenverhältnis	1 : 12,5
Waschmittel-Konzentration	5 g/l
Schmutzgewebe	EMPA 101 Olivenöl/Ruß auf Baumwolle EMPA 116 Blut/Milch/Tusche auf Baumwolle EMPA 112 Kakao auf Baumwolle (Testgewebe der Fa. EMPA Testmaterialien AG, Mövenstrasse 12, CH-9015 St. Gallen) wfk 10 D Pigment/Hautfett auf Baumwolle wfk 20 D Pigment/Hautfett auf Baumwoll-/ Polyester Mischgewebe (Testgewebe der Fa. wfk-Testgewebe GmbH, Christenfeld 10, D-41379 Brüggen) CFT-C10 Pigment/Erdnussöl/Milch auf Baumwolle (Testgewebe der Fa. Center for Testmaterials Stoomlogerweg 11, NL-3133 KT Vlaardingen)
*) entspricht etwa 23°dH	

[0139] Nach dem Spülen wurde geschleudert und die Gewebe zum Trocknen einzeln aufgehängt.

[0140] Zur Ermittlung der Primärwaschwirkung wurde der Weißgrad des Schmutzgewebes vor und nach dem Waschen mit einem Photometer (Elrepho 2000) der Fa. Datacolor AG, CH-8305 Dietikon, Schweiz, anhand der Remission (%) gemessen. Das Primärwaschvermögen ist umso besser, je höher der Remissionswert ist. Die Remissionswerte wurden bei 460 nm ermittelt, wobei jeweils 6 Messpunkte pro Schmutztyp gemittelt wurden. Bessere Schmutzentfernung (höhere Primärwaschleistung) wird durch höhere Messwerte angezeigt.

Tabelle 2: (Angaben in Gew.-%)

Waschmittelformulierung	A	B
Dodecylbenzolsulfonsäure-Na Salz	10%	14,3%
C13/15-Oxoalkohol umgesetzt mit 7 mol Ethylenoxid	10%	2,9%
Kalium-Kokosseife	----	2,8%
Monopropylenglykol	6%	6%
Ethanol	2%	2%
Savinase® Ultra Typ 16 L (Novozymes A/S, DK-2880 Bagsvaerd)	1 %	1 %
Polymer und/oder Komplexbildner (Additiv)	nach Angabe	nach Angabe
Wasser	auf 100%	auf 100%

[0141] Anwendungstechnische Ergebnisse der Waschversuche:

Angegeben sind Summe Remissionswerte für 6 Schmutztypen, wie zuvor angegeben.

Tabelle 3: Waschergebnisse Formulierung A

Additive	Wasserhärte	
	0 mmol/l	4 mmol/l
ohne Additiv (Vergleich)	245,9	263,1
4% Acrylsäure Homopolymer MW 4000	255,8	275,9
4% Maleinsäure/Olefin Copolymerisat MW 12000	255,8	268,4

(fortgesetzt)

Additive	Wasserhärte	
	0 mmol/l	4 mmol/l
4% Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymer MW 3000	262,5	277,2
4% Methylglycindiessigsäure (MGDA)	266,4	275,2
MW = zahlenmittleres Molekulargewicht		

Tabelle 4: Waschergebnisse Formulierung B

Additive	Wasserhärte	
	0 mmol/l	4 mmol/l
ohne Additiv (Vergleich)	249,1	228,7
4% Acrylsäure Homopolymer MW 4000 +3% Methylglycindiessigsäure (MGDA)	283,2	251,3
4% Maleinsäure/Olefin Copolymerisat MW 12000 +3% Methylglycindiessigsäure (MGDA)	278,3	235,3
4% Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymer MW 3000 + 3% Methylglycindiessigsäure (MGDA)	280,6	248,1
MW = zahlenmittleres Molekulargewicht		

[0142] Es ist deutlich zu sehen, dass bei Zusatz der erfindungsgemäßen Polymeren bzw. der Polymer/Komplexbildner-Kombinationen die Waschleistung der flüssigen, Proteasehaltigen Waschmittelformulierungen bei verschiedener Wasserhärte deutlich verbessert werden kann.

II. Schmutzentfernung in Abhängigkeit von der eingesetzten Enzymkonzentration

[0143] Es wurde die folgende Waschmittelformulierung C eingesetzt:

Dodecylbenzolsulfonsäure - Na-Salz	11,40%
C13/15-Oxoalkohol umgesetzt mit 7 mol Ethylenoxid	5,70%
Kalium-Kokosseife	2,90%
Monopropylenglykol	6%
Ethanol	2%
Enzym Savinase Ultra Typ 16 L	1 %
Additivmischung aus Polymer und Komplexbildner	nach Figur 1
Wasser	auf 100%

[0144] Als Additivmischung wurde eine Mischung aus Polyacrylsäure (Natrium-Salz) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1200 g/mol und Methylglycindiessigsäure (MGDA) im Gewichtsmengenverhältnis 3 : 1 eingesetzt.

[0145] Die Versuche wurden in einer handelsüblichen Waschmaschine Miele Novotronic ® W 927 mit folgenden Waschbedingungen durchgeführt:

Temperatur: 40°C (Koch/Buntwäsche-Programm)
Wasserhärte: 2,5 mmol/l (Ca : Mg = 4 : 1) (14 ° dH)
Dosierung: 75 ml
Textilbeladung: 3,5 kg Ballast
je 2 x Schmutzgewebeprobe gemäß Tabelle 5
2 x Schmutz wfk SBL 2004

[0146] Der Begleitschmutz und der Zusatz von Gewebeprobe mit nicht enzymatisch entfernbaren Schmutzarten erfolgte, um eine Schmutzbelastung üblicher Haushaltswäsche zu erzielen.

Tabelle 5

allgemeine	wfk 20D	Sebum/Pigment auf Mischgewebe
Schmutzentfernung	E 101	Olivenöl/Ruß auf Baumwolle
	E 141/2	Lippenstift auf Baumwolle
	CFT PCS 4	Olivenöl auf Mischgewebe
bleichbare	E 114	Rotwein auf Baumwolle
Anschmutzungen	CFT BC 1	Tee auf Baumwolle
	CFT BC 2	Kaffee auf Baumwolle
	CFT PCS 3	Rotwein auf Mischgewebe
Enzym-	E 112 IEC	Kakao auf Baumwolle
Schmutzentfernung	E 116	Blut/Milch/Tusche auf Baumwolle
	CFT CS 1	Blut auf Baumwolle
	CFT CS 8	Gras auf Baumwolle
	CFT CS 10	Butter auf Baumwolle
	CFT AS 10	Pigment/Erdnußöl/Milch auf Baumwolle
	CFT PC 5	Blut/Milch/Tusche auf Mischgewebe
	CFT CS 28	Reisstärke auf Baumwolle

[0147] Zur Ermittlung der proteolytischen Waschleistung wurde der Weißgrad des Schmutzgewebes vor und nach dem Waschen mit einem Photometer (Elrepho 2000) der Fa. Datacolor AG, CH-8305 Dietikon, Schweiz, anhand der Remission (%) gemessen. Die Remissionswerte wurden bei 460 nm ermittelt, wobei jeweils 6 Messpunkte pro Schmutztyp gemittelt wurden. Es wurden nur die Remissionswerte der Gewebe mit enzymatischen Verunreinigungen gemäß Tabelle 5 ermittelt. Von den je 2 Geweben eines jeden Schmutztyps wurde der Mittelwert gebildet. Die Mittelwerte der Remission für alle 8 Schmutztypen wurde dann aufsummiert. Figur 1 zeigt die Summe der Remissionswerte ohne und mit Additivmischung (Polyacrylsäure Na-Salz und MGDA) in Abhängigkeit von der Enzymkonzentration. Es ist deutlich zu sehen, dass mit der erfindungsgemäßen Additivmischung bei allen untersuchten Proteasekonzentrationen eine deutliche Verbesserung der proteolytischen Waschleistung erzielt wird.

III. Schmutzentfernung in Abhängigkeit vom eingesetzten Additiv

[0148] Es wurde die folgende Waschmittelformulierung D eingesetzt:

Dodecylbenzolsulfonsäure - Na-Salz	11,40%
C13/15-Oxoalkohol umgesetzt mit 7 mol Ethylenoxid	5,70%
Kalium-Kokosseife	2,90%
Monopropylenglykol	6%
Ethanol	2%
Enzym Savinase Ultra Typ 16 L	1 %
Additiv (Polymer und/oder Komplexbildner)	nach Tabelle 6
Wasser	auf 100%

[0149] Die Versuche wurden in einem Launderometer der Fa. Atlas, Chicago, USA mit folgenden Waschbedingungen durchgeführt:

Temperatur: 40°C
Wasserhärte: 2,5 mmol/l (Ca : Mg = 4 : 1) (14 ° dH)
Dosierung: 5 g/l
Textilbeladung: Schmutzgewebeproben gemäß Tabelle 6

Tabelle 6

Enzym-	E 112 IEC	Kakao auf Baumwolle
Schmutzentfernung	E 116	Blut/Milch/Tusche auf Baumwolle
	CFT CS 10	Butter auf Baumwolle

[0150] Zur Ermittlung der proteolytischen Waschleistung wurde der Weißgrad des Schmutzgewebes vor und nach dem Waschen mit einem Photometer (Elrepho 2000) der Fa. Datacolor AG, CH-8305 Dietikon, Schweiz, anhand der Remission (%) gemessen. Die Remissionswerte wurden bei 460 nm ermittelt, wobei jeweils 6 Messpunkte pro Schmutztyp gemittelt wurden. Die Remissionswerte für alle 3 Schmutztypen wurden dann aufsummiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 wiedergegeben. Es ist deutlich zu sehen, dass mit erfindungsgemäßen Additivmischungen jeweils die stärkste Verbesserung der proteolytischen Waschleistung erzielt wird.

Tabelle 7:

Bsp.	Härte [mmol/l]	Polymer	Menge Polymer [%]	Komplexbildner	Menge Komplexbildner [%]	Summe enzymatische Schmutzentfernung
1	2,5	ohne	0	ohne	0	121,1
2	2,5	Polymer 1 *	3	ohne	0	132,1
3	2,5	ohne	0	Trilon M fl. (MGDA)	1	125,7
4	2,5	Polymer 1 *	3	Trilon M fl. (MGDA)	1	133,9
5	4	ohne	0	ohne	0	110,8
6	4	Polymer 1*	3	ohne	0	121,7
7	4	ohne	0	Trilon M fl. (MGDA)	1	110,8
8	4	Polymer 1*	3	TrilonM fl. (MGDA)	1	128,6
9	2,5	ohne	0	ohne	0	121,1
10	2,5	Polymer 2**	3	ohne	0	128,2
11	2,5	ohne	0	Trilon M fl. (MGDA)	1	125,7
12	2,5	Polymer 2**	3	Trilon M fl. (MGDA)	1	132,7
13	4	ohne	0	ohne	0	110,8
14	4	Polymer 2**	3	ohne	0	122,6
15	4	ohne	0	Trilon M fl. (MGDA)	1	110,8
16	4	Polymer 2**	3	Trilon M fl. (MGDA)	1	26,3
17	2,5	ohne	0	ohne	0	121,1
18	2,5	Polymer 3***	3	ohne	0	136,2
19	2,5	ohne	0	Trilon M fl. (MGDA)	1	125,7

(fortgesetzt)

Bsp.	Härte [mmol/l]	Polymer	Menge Polymer [%]	Komplexbildner	Menge Komplexbildner [%]	Summe enzymatische Schmutzentfernung
20	2,5	Polymer 3***	3	Trilon M fl. (MGDA)	1	136,5
21	4	ohne	0	ohne	0	110,8
22	4	Polymer 3***	3	ohne	0	125,5
23	4	ohne	0	Trilon M fl. (MGDA)	1	110,8
24	4	Polymer 3***	3	Trilon M fl. (MGDA)	1	130,0
* Polymer 1 = Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymer, M _n 3000 ** Polymer 2 = Acrylsäure Homopolymer, M _n 1200 *** Polymer 3 = Acrylsäure Homopolymer M _n 4000						

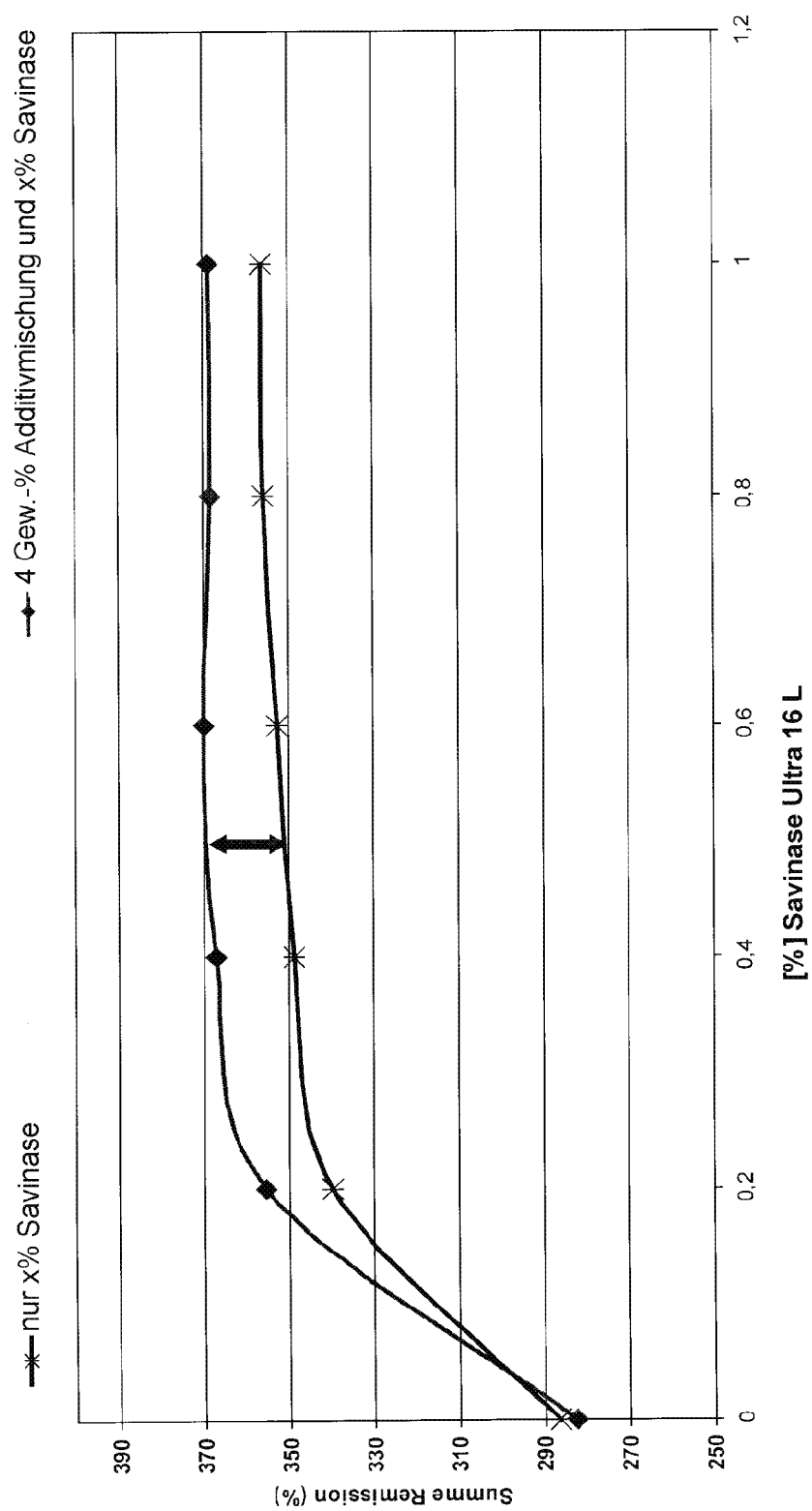
Patentansprüche

- Verwendung von wenigstens einer säuregruppenhaltigen Verbindung, die ausgewählt ist unter organischen Komplexbildnern und polymeren carbonsäuregruppenhaltigen Verbindungen, als Additiv in einer enzymhaltigen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung zur Verbesserung der Wasch- oder Reinigungsleistung.
- Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung in Form eines Textilwaschmittels vorliegt.
- Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Verbesserung der enzymatischen Wasch- oder Reinigungsleistung, insbesondere der proteolytischen Wasch- oder Reinigungsleistung.
- Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, wenigstens einer säuregruppenhaltigen Verbindung enthält, die ausgewählt ist unter organischen Komplexbildnern, polymeren carbonsäuregruppenhaltigen Verbindungen und Mischungen davon.
- Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung eine Kombination aus wenigstens einem organischen Komplexbildner und wenigstens einer polymeren carbonsäuregruppenhaltigen Verbindung enthält.
- Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der organische Komplexbildner Methylglycindisäure umfasst oder daraus besteht.
- Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei als polymere carbonsäuregruppenhaltige Verbindung ein Acrylsäure-Homopolymer eingesetzt wird.
- Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei als polymere carbonsäuregruppenhaltige Verbindung ein Copolymer eingesetzt wird, das wenigstens ein Acrylsäuremonomer, ausgewählt unter Acrylsäure, Acrylsäuresalzen und Mischungen davon und das wenigstens ein Maleinsäuremonomer, ausgewählt unter Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäuresalzen und Mischungen davon einpolymerisiert enthält.
- Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei als polymere carbonsäuregruppenhaltige Verbindung ein Copolymer von wenigstens einem Maleinsäuremonomer, ausgewählt unter Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäuresalzen und Mischungen davon mit wenigstens einem C₂-C₈-Olefin eingesetzt wird.
- Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei als polymere carbonsäuregruppenhaltige Verbindung ein

mit Carbonsäuregruppen modifiziertes Polyamin, bevorzugt ein mit Carbonsäuregruppen modifiziertes Polyakylениmin, speziell ein mit Carbonsäuregruppen modifiziertes Polyethylenimin, spezieller ein carboxymethyliertes Polyethylenimin eingesetzt wird.

- 5 11. Verwendung einer Kombination aus Methylglycindiessigsäure und wenigstens einer polymeren carbonsäuregruppenhaltigen Verbindung, wie in einem der Ansprüche 7 bis 10 definiert, als Additiv in einer enzymhaltigen flüssigen Wasch-oder Reinigungsmittelzusammensetzung zur Verbesserung der Wasch- oder Reinigungsleistung.
- 10 12. Verwendung einer Kombination aus wenigstens einem mit Carbonsäuregruppen modifizierten Polyamin, wie in Anspruch 10 definiert, und wenigstens einer davon verschiedenen polymeren carbonsäuregruppenhaltigen Verbindung, wie in einem der Ansprüche 7 bis 9 definiert, als Additiv in einer enzymhaltigen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung zur Verbesserung der Wasch-oder Reinigungsleistung.
- 15 13. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Wasch-oder Reinigungsmittelzusammensetzung als Enzym wenigstens eine Hydrolase, bevorzugt wenigstens eine Protease und/oder Amylase, enthält.
- 20 14. Verwendung nach Anspruch 13, wobei die Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung als Protease wenigstens eine Protease vom Subtilisin-Typ, insbesondere wenigstens eine Protease, die aus Bacillus lentus gewonnen wird, enthält.
- 25 15. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 oder 14, wobei die Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung als zusätzliches Enzym wenigstens eine Glucosidase enthält.
- 30 16. Verwendung nach einem der vorhergehenden in einer wässrigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung.
- 35 17. Verfahren zur Verbesserung der Wasch- oder Reinigungsleistung einer enzymhaltigen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung wie in einem der Ansprüche 1 bis 16 definiert, wobei dieser Zusammensetzung wenigstens eine säuregruppenhaltigen Verbindung, die ausgewählt ist unter organischen Komplexbildnern und polymeren carbonsäuregruppenhaltigen Verbindungen, als Additiv zugesetzt wird.
- 40 18. Flüssige Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzung, wie in einem der Ansprüche 1 bis 16 definiert.
- 45 19. Additivzusammensetzung, bestehend aus einer Kombination aus Methylglycindiessigsäure und wenigstens einer polymeren carbonsäuregruppenhaltigen Verbindung, wie in einem der Ansprüche 7 bis 9 definiert.
- 50 20. Additivzusammensetzung, bestehend aus einer Kombination aus wenigstens einem mit Carbonsäuregruppen modifizierten Polyamin, wie in Anspruch 10 definiert, und wenigstens einer davon verschiedenen polymeren carbonsäuregruppenhaltigen Verbindung, wie in einem der Ansprüche 7 bis 9 definiert.
- 55

Figur 1





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 09 15 1238

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 99/00478 A (PROCTER & GAMBLE [US]) 7. Januar 1999 (1999-01-07) * Tabelle I * * Seite 9, Zeile 32 - Zeile 35 * * Seite 3, Zeile 1 - Seite 9, Zeile 2 * -----	1-7, 11, 13-19	INV. C11D3/386 C11D3/37 C11D3/20 C11D3/33 C11D3/36
X	WO 2004/009751 A (RECKITT BENCKISER NV [NL]) 29. Januar 2004 (2004-01-29) * Ansprüche 1,4 * * Beispiele * * Seite 16, Zeile 14 - Seite 21, Zeile 31 * * Seite 1, Zeile 8 - Zeile 10 * -----	1-5, 7, 9, 13, 14, 16-18	
X	WO 00/78906 A (RECKITT BENCKISER INC [US]; RECKITT & COLMANN PROD LTD [GB]; LANDY KAT) 28. Dezember 2000 (2000-12-28) * Ansprüche * * Beispiele 1-3, 7-21 * * Seite 6, Zeile 21 - Seite 7, Zeile 9 * * Seite 8, Zeile 19 - Seite 10, Zeile 27 * -----	1-4, 7-9, 13, 14, 16-18	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C11D
X	WO 95/25782 A (JOHNSON & SON INC S C [US]) 28. September 1995 (1995-09-28) * Ansprüche * * Beispiele * * Seite 4, Zeile 28 - Seite 5, Zeile 26 * * Seite 6, Zeile 11 - Seite 7, Zeile 8 * -----	1-4, 13-18	
X	DE 36 42 218 A1 (LION CORP [JP]) 20. August 1987 (1987-08-20) * Ansprüche * * Beispiele * * Seite 2, Zeile 41 - Zeile 48 * * Seite 3, Zeile 49 - Zeile 66 * -----	1-4, 13-18	
-/-			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 24. April 2009	
		Prüfer Neys, Patricia	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 09 15 1238

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE				
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)	
X	US 6 057 277 A (CRUDDEN JOSEPH J [US] ET AL) 2. Mai 2000 (2000-05-02) * Ansprüche * * Beispiele * * Spalte 3, Zeile 25 - Zeile 61 * * Spalte 4, Zeile 57 - Spalte 5, Zeile 7 * -----	1-4, 13-18		
D,X	US 4 711 730 A (GOSSELINK EUGENE P [US] ET AL) 8. Dezember 1987 (1987-12-08) * Spalte 25, Zeile 19 - Spalte 26, Zeile 15 * -----	1-4,13, 14,16-18		
D,X	WO 95/07331 A (PROCTER & GAMBLE [US]) 16. März 1995 (1995-03-16) * Beispiele VIII,IX,XI,XIII * * Seite 17, Zeile 30 - Seite 19, Zeile 35 * -----	1-4,13, 14,16-18		
X	EP 0 095 205 A (PROCTER & GAMBLE [US]) 30. November 1983 (1983-11-30) * Beispiele I,II * * Ansprüche 10,11 * -----	1-4,13, 14,16-18		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
D,X	EP 0 272 033 A (PROCTER & GAMBLE [US]) 22. Juni 1988 (1988-06-22) * Beispiele 19,20 * -----	1-4,13, 14,16-18		
X	US 5 618 465 A (DURBUT PATRICK [BE] ET AL) 8. April 1997 (1997-04-08) * Ansprüche 1,2,5,6 * * Beispiele * * Spalte 9, Zeile 26 - Zeile 54 * * Spalte 13, Zeile 8 - Spalte 14, Zeile 12 * ----- -/--	1,3,4,8, 13,14, 16-18		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt				
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 24. April 2009		
		Prüfer Neys, Patricia		
KATEGORIE DER GENANTEN 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				

 3
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 09 15 1238

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 0 413 616 A (COLGATE PALMOLIVE CO [US]) 20. Februar 1991 (1991-02-20) * Beispiele * * Seite 5, Zeile 31 - Seite 7, Zeile 39 * -----	1-3,5,8, 9,13,14, 16-18	
A	DE 102 27 362 A1 (BASF AG [DE]) 8. Januar 2004 (2004-01-08) * Ansprüche * * Beispiele *	10,12,20	
A	WO 2006/029793 A (BASF AG [DE]) 23. März 2006 (2006-03-23) * Anspruch 1 * * Beispiele * * Seite 19, Zeile 19 - Zeile 31 *	10,12,20	
A	WO 2004/013271 A (HENKEL KGAA [DE]; SCHROEDER CHRISTINE [DE]; NOGLICH JUERGEN [DE]; ROTH) 12. Februar 2004 (2004-02-12) * Ansprüche 1,4,5,13,14,17 * * Beispiele * * Seite 6, Absatz 2 * * Seite 12, letzter Absatz * -----	10,12,20	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
3	Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 24. April 2009	Prüfer Neys, Patricia
KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 09 15 1238

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.

24-04-2009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9900478	A	07-01-1999	BR 9810635 A	03-10-2000
			CA 2295233 A1	07-01-1999
			CN 1268170 A	27-09-2000
			EP 0993507 A1	19-04-2000
			JP 2002507230 T	05-03-2002

WO 2004009751	A	29-01-2004	AT 413450 T	15-11-2008
			AU 2003246945 A1	09-02-2004
			AU 2003246947 A1	09-02-2004
			AU 2003281522 A1	09-02-2004
			BR 0312782 A	03-05-2005
			BR 0312783 A	10-05-2005
			BR 0312784 A	10-05-2005
			CA 2493031 A1	29-01-2004
			CA 2493032 A1	29-01-2004
			CA 2493033 A1	29-01-2004
			EP 1525296 A1	27-04-2005
			EP 1556472 A1	27-07-2005
			EP 1543098 A1	22-06-2005
			ES 2312818 T3	01-03-2009
			WO 2004009755 A1	29-01-2004
			WO 2004009753 A1	29-01-2004
			MX PA05000782 A	28-04-2005
			MX PA05000783 A	28-04-2005
			MX PA05000785 A	28-04-2005
			US 2005043199 A1	24-02-2005
			US 2005009726 A1	13-01-2005
			US 2005181963 A1	18-08-2005

WO 0078906	A	28-12-2000	AU 5549000 A	09-01-2001
			GB 2353288 A	21-02-2001

WO 9525782	A	28-09-1995	AU 687536 B2	26-02-1998
			AU 2102595 A	09-10-1995
			CA 2161975 A1	28-09-1995
			EP 0699227 A1	06-03-1996
			JP 8511299 T	26-11-1996
			KR 100246656 B1	15-03-2000
			NZ 283076 A	24-02-1997
			US 5612306 A	18-03-1997

DE 3642218	A1	20-08-1987	JP 1901404 C	27-01-1995
			JP 6031427 B	27-04-1994
			JP 62138598 A	22-06-1987

US 6057277	A	02-05-2000	AU 710487 B2	23-09-1999

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 09 15 1238

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.

24-04-2009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6057277 A		AU 2211697 A	12-11-1997
		BR 9708781 A	03-08-1999
		CA 2249591 A1	30-10-1997
		CN 1216576 A	12-05-1999
		DE 914411 T1	08-06-2000
		EP 0914411 A1	12-05-1999
		ES 2134178 T1	01-10-1999
		JP 2000509087 T	18-07-2000
		WO 9740129 A1	30-10-1997
		US 5821215 A	13-10-1998
US 4711730 A	08-12-1987	AU 600870 B2	23-08-1990
		AU 7150687 A	22-10-1987
		CA 1324152 C	09-11-1993
		DE 3767537 D1	28-02-1991
		DK 200787 A	16-10-1987
		EP 0241985 A2	21-10-1987
		FI 871630 A	16-10-1987
		GR 3001364 T3	11-09-1992
		HK 52093 A	04-06-1993
		IE 59865 B1	20-04-1994
		JP 2557877 B2	27-11-1996
		JP 63000312 A	05-01-1988
		NZ 219981 A	26-07-1991
		PH 22569 A	17-10-1988
		SG 33093 G	21-05-1993
WO 9507331 A	16-03-1995	AU 7716094 A	27-03-1995
		TR 27817 A	29-08-1995
EP 0095205 A	30-11-1983	AU 559791 B2	19-03-1987
		AU 1488883 A	01-12-1983
		CA 1208519 A1	29-07-1986
		DE 3366958 D1	20-11-1986
		FI 831832 A	25-11-1983
		GR 78820 A1	02-10-1984
		IE 55427 B1	12-09-1990
		JP 1785137 C	31-08-1993
		JP 4077038 B	07-12-1992
		JP 59025894 A	09-02-1984
		MX 162610 A	31-05-1991
EP 0272033 A	22-06-1988	AU 8253987 A	16-06-1988
		CA 1297625 C	17-03-1992
		CN 87108342 A	10-08-1988

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 09 15 1238

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.

24-04-2009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0272033 A		DK 658887 A	16-06-1988
		FI 875490 A	16-06-1988
		IE 873388 L	15-06-1988
		JP 63253053 A	20-10-1988
		MA 21131 A1	01-07-1988
		PH 23761 A	03-11-1989
US 5618465 A	08-04-1997	KEINE	
EP 0413616 A	20-02-1991	AU 624634 B2	18-06-1992
		CA 2015304 A1	18-02-1991
		DE 69018158 D1	04-05-1995
		DK 189190 A	19-02-1991
		JP 3086800 A	11-04-1991
		ZA 9006552 A	17-08-1994
DE 10227362 A1	08-01-2004	AU 2003246562 A1	06-01-2004
		CA 2489916 A1	31-12-2003
		WO 2004001099 A2	31-12-2003
		EP 1525247 A2	27-04-2005
		JP 2005536579 T	02-12-2005
		US 2005209117 A1	22-09-2005
WO 2006029793 A	23-03-2006	BR PI0515269 A	15-07-2008
		CA 2579951 A1	23-03-2006
		CN 101018848 A	15-08-2007
		DE 102004044605 A1	30-03-2006
		EP 1838831 A1	03-10-2007
		JP 2008512531 T	24-04-2008
WO 2004013271 A	12-02-2004	US 2008032911 A1	07-02-2008
		AU 2003251451 A1	23-02-2004
		DE 10235089 A1	12-02-2004

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

- WO 0078906 A [0003]
- WO 9525782 A [0003]
- DE 3642218 A1 [0003]
- US 6057277 A [0003]
- US 4711730 A [0003]
- WO 9507331 A [0003] [0091]
- EP 0095205 A [0003]
- EP 0272033 A [0003] [0113]
- US 5618465 A [0003]
- EP 0413616 A [0003]
- WO 0001661 A [0004]
- WO 2007042450 A [0005] [0057]
- WO 2004009751 A [0006]
- WO 9900478 A [0007]
- EP 451508 A [0025]
- EP 396303 A [0025]
- US 3887806 A [0051]
- DE 4313909 A [0051] [0058]
- US 5227446 A [0058]
- DE 4415623 A [0058]
- US 5756456 A [0061]
- EP 001004 B [0063]
- US 5399286 A [0063]
- DE 4106355 A [0063]
- EP 0656914 A [0063]
- EP 454126 A [0064]
- EP 511037 B [0064]
- WO 9401486 A [0064]
- EP 581452 A [0064]
- WO 9322362 A [0067]
- WO 9216493 A [0067]
- JP 58217598 A [0088]
- WO 9013533 A [0088]
- US 3234258 A [0095]
- US 5075041 A [0095]
- US 3557039 A [0113]
- GB 1154730 A [0113]
- EP 0185427 A [0113]
- EP 0241984 A [0113]
- EP 0241985 A [0113]
- US 5142020 A [0113]
- US 4746456 A [0113]
- US 4846995 A [0113]
- DE 3711299 A [0113]
- US 4904408 A [0113]
- US 4846994 A [0113]
- US 4849126 A [0113]
- FR 1156513 [0119]
- GB 873214 A [0119]
- GB 839407 A [0119]