

(19)



(11)

EP 3 660 136 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
03.06.2020 Patentblatt 2020/23

(51) Int Cl.:
C11D 3/22 (2006.01) **C11D 3/36** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **19212014.5**

(22) Anmeldetag: **28.11.2019**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL 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 RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(30) Priorität: **29.11.2018 DE 102018130352**

(71) Anmelder: **Henkel AG & Co. KGaA
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **SCHAEFER, Sascha Wilhelm
40822 Mettmann (DE)**
• **KLEMMER, Anna
40597 Düsseldorf (DE)**
• **STROTZ, Michael
50969 Köln (DE)**

(74) Vertreter: **Viering, Jentschura & Partner mbB
Patent- und Rechtsanwälte
Kennedydamm 55 / Roßstrasse
40476 Düsseldorf (DE)**

(54) **WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL MIT VERBESSERTER REINIGUNGSKRAFT DURCH
EINSATZ VON KOHLENHYDRATEN**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine flüssige, wässrige Zusammensetzung, die a) mindestens ein spezifisches Kohlenhydrat oder ein Derivat davon und b) mindestens ein Tensid umfasst oder daraus besteht. Ferner betrifft die Erfindung ein Wasch- oder Reinigungsmittel, das die erfindungsgemäße flüssige, wässrige Zusammensetzung umfasst oder daraus besteht. Zusätzlich wird die Verwendung der erfindungsgemäßen flüssigen, wässrigen Zusammensetzung als Wasch- oder Reinigungsmittel zur verbesserten Fleckenentfernung und die Verwendung des spezifischen Kohlenhydrats oder eines Derivats davon als Fleckenentferner beansprucht.

EP 3 660 136 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine flüssige, wässrige Zusammensetzung, die a) mindestens ein spezifisches Kohlenhydrat oder ein Derivat davon und b) mindestens ein Tensid umfasst oder daraus besteht. Ferner betrifft die Erfindung ein Wasch- oder Reinigungsmittel, das die erfindungsgemäße flüssige, wässrige Zusammensetzung umfasst oder daraus besteht. Zusätzlich wird die Verwendung der erfindungsgemäßen flüssigen, wässrigen Zusammensetzung als Wasch- oder Reinigungsmittel zur verbesserten Fleckenentfernung und die Verwendung des spezifischen Kohlenhydrats oder eines Derivats davon als Fleckenentferner beansprucht.

[0002] Es besteht ein Bedarf an flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln, die allgemein eine verbesserte Effizienz und Reinigungsleistung gegen ein großes Spektrum von Schmutzpartikeln aufweisen und/oder speziell gegen bestimmte Schmutzpartikel wirken, insbesondere gegen schwierige Schmutzpartikel, wie Blut, Heidelbeersaft oder Bratenfett.

[0003] Konsumenten wünschen sich ferner umweltfreundliche Wasch- und Reinigungsmittel, die auf nachwachsenden Rohstoffen basieren und die Abhängigkeit von fossilen Ressourcen minimieren.

[0004] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die genannten Probleme durch eine flüssige, wässrige Zusammensetzung gelöst werden können, die a) mindestens ein spezifisches Kohlenhydrat oder ein Derivat davon, das eine Säurezahl von <10 mg KOH/g aufweist und bei dem das Kohlenhydratgrundgerüst eine molekulare Masse von 140 bis 540 g/mol aufweist und b) mindestens ein Tensid umfasst.

[0005] Generell ist der Einsatz von Kohlenhydraten in Wasch- und Reinigungsmitteln bereits bekannt.

[0006] Beispielsweise beschreibt die EP 0 814 088 B1 die Verwendung von acylierten, mindestens eine veretherte Carboxyalkyl-Gruppe aufweisenden Kohlenhydraten in Waschmitteln als Komplexierungsmittel mit gleichzeitiger bleichmittelaktivierender Wirkung.

[0007] Die WO 2012 098522 A2 offenbart eine feste Waschmittelzusammensetzung, umfassend von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 70 Gew.-% mindestens ein Alkalimetallsilikat; von etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-% mindestens ein Saccharid oder einen Zuckeralkohol und von etwa 10 Gew.-% bis etwa 70 Gew.-% Wasser.

[0008] Allerdings offenbart keines dieser Dokumente eine flüssige, wässrige Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, enthaltend die erfindungsgemäßen spezifischen Kohlenhydrate, die für diese spezielle Anwendung geeignet ist. Darüber hinaus wird nicht offenbart, dass die Zusammensetzungen der vorstehend genannten Dokumente für das Entfernen von schwierigen Schmutzpartikeln, wie Blut, Heidelbeersaft oder Bratenfett geeignet sind.

[0009] Deshalb betrifft die Erfindung in einem ersten Aspekt eine flüssige, wässrige Zusammensetzung, die

- a) mindestens ein Kohlenhydrat oder ein Derivat davon, das eine Säurezahl von <10 mg KOH/g aufweist und bei dem das Kohlenhydratgrundgerüst eine molekulare Masse von 140 bis 540 g/mol aufweist;
- b) mindestens ein Tensid;
- c) optional mindestens einen Komplexbildner;
- d) optional mindestens ein Polymer;
- e) optional mindestens ein Enzym; und
- f) optional mindestens einen Hilfsstoff umfasst oder daraus besteht.

[0010] In einem zweiten Aspekt betrifft die Erfindung ein Wasch- oder Reinigungsmittel, das die flüssige, wässrige Zusammensetzung gemäß Aspekt 1 enthält oder daraus besteht.

[0011] Ferner wird in einem dritten Aspekt die Verwendung der erfindungsgemäßen flüssigen, wässrigen Zusammensetzung als Wasch- oder Reinigungsmittel zur verbesserten Fleckenentfernung.

[0012] Schließlich betrifft die Erfindung in einem vierten Aspekt die Verwendung von mindestens einem Kohlenhydrat oder einem Derivat davon als Fleckenentferner, wobei das Kohlenhydrat eine Säurezahl von <10 mg KOH/g aufweist und bei dem das Kohlenhydratgrundgerüst eine molekulare Masse von 140 bis 540 g/mol aufweist.

[0013] "Mindestens ein", wie hierin verwendet, bezieht sich auf 1 oder mehr, beispielsweise 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Im Zusammenhang mit Bestandteilen der hierin beschriebenen Verbindung bezieht sich diese Angabe nicht auf die absolute Menge an Molekülen, sondern auf die Art des Bestandteils. "Mindestens ein Kohlenhydrat" bedeutet daher beispielsweise, dass nur eine Art von Kohlenhydratverbindung oder mehrere verschiedene Arten von Kohlenhydratverbindungen, ohne Angaben über die Menge der einzelnen Verbindungen zu machen, enthalten sein können.

[0014] Alle im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Zusammensetzungen angegebenen Mengenangaben beziehen sich, sofern nichts anderes angegeben ist, auf Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Zusammensetzung. Des Weiteren beziehen sich derartige Mengenangaben, die sich auf mindestens einen Bestandteil beziehen, immer auf die Gesamtmenge dieser Art von Bestandteil, die in der flüssigen, wässrigen Zusammensetzung enthalten ist, sofern nicht explizit etwas anderes angegeben ist. Das heißt, dass sich derartige Mengenangaben, beispielsweise im Zusammenhang mit "mindestens einem Kohlenhydrat", auf die Gesamtmenge von Kohlenhydraten, welche in der flüssigen Zusammensetzung enthalten sind, bezieht, wenn nicht explizit etwas anderes angegeben ist.

[0015] Zahlenwerte, die hierin ohne Dezimalstellen angegeben sind, beziehen sich jeweils auf den vollen angegebenen

Wert mit einer Dezimalstelle. So steht beispielsweise "99%" für "99,0%".

[0016] Der Ausdruck "ungefähr" oder "etwa", in Zusammenhang mit einem Zahlenwert, bezieht sich auf eine Varianz von $\pm 10\%$ bezogen auf den angegebenen Zahlenwert, bevorzugt $\pm 5\%$, besonders bevorzugt $\pm 1\%$.

[0017] Der Ausdruck "im Wesentlichen frei von" bedeutet, dass in einigen Ausführungsformen beispielsweise phosphonhaltige Komplexbildner zwar grundsätzlich enthalten sein können, dann allerdings in einer Menge vorliegen, die eine Funktion als Komplexbildner nicht unterstützen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird daher unter der Eigenschaft "im Wesentlichen frei von Komplexbildnern, welche auf einer Phosphonsäure oder einem geeigneten Salz davon basieren" ein Gesamtgewicht von diesen Komplexbildnern von unter 0,1 Gew.-%, bevorzugt unter 0,001 Gew.-%, insbesondere frei von diesem Komplexbildner, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen, wässrigen Zusammensetzung, angesehen.

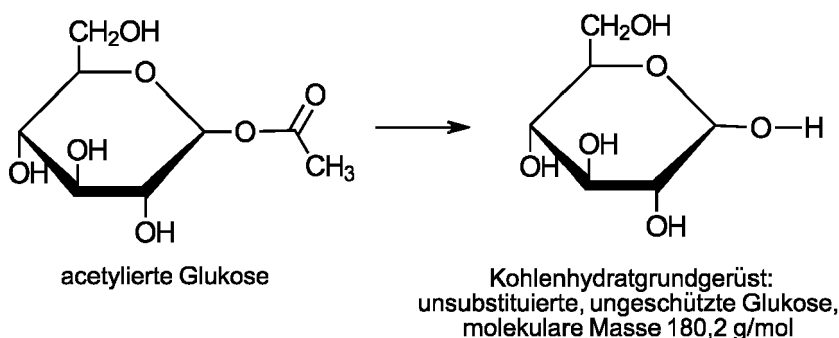
[0018] Die Begriffe "Kohlenhydrat", "Saccharid", "Polyol" und/oder "Zucker" werden im Rahmen dieser Anmeldung synonym verwendet. Unter den Begriff "Kohlenhydrat" fallen außerdem alle Regio- und Stereoisomere einer Verbindung. Weiterhin können sowohl Polyhydroxyaldehyde (Aldosen) als auch Polyhydroxyketone (Ketosen) unter den Begriff "Kohlenhydrat" fallen, solange sie eine Säurezahl von < 10 mg KOH/g und eine molekulare Masse von 140 bis 540 g/mol aufweisen.

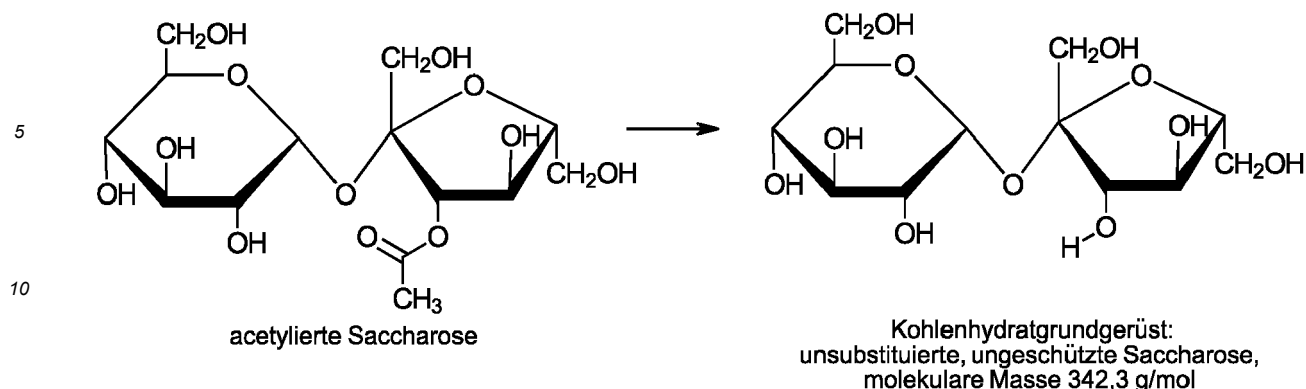
[0019] Der Begriff Derivat, im Zusammenhang mit "mindestens ein Kohlenhydrat oder ein Derivat davon", bezieht sich auf substituierte und/oder geschützte Kohlenhydrate.

[0020] Durch Substitution kann im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Wasserstoffatom der Kohlenhydratverbindung durch einen Substituenten ersetzt werden. Bevorzugte Substituenten sind beispielsweise Hydroxy-, Alkoxy-, Amino-, Nitro-, Amido-, Fluor-, Chlor-, Brom-, Iod-, Carbonyl-, Carboxyl-, Ester-, Ether-, Mercapto-, Sulfonyl-, Cyano-, oder lineare oder verzweigte Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylcycloalkyl-, Alkylcycloalkenyl-, Alkenylcycloalkyl-, Alkenylcycloalkenyl-, Alkylaryl-, Alkylcycloalkyl-, Alkylcycloalkenyl-, Alkylaryl-, oder Alkenylarylgruppen mit bis zu 15 C-Atomen, die mindestens ein Heteroatom, bevorzugt N, O, S, Si oder P, enthalten können.

[0021] Die Derivate der Kohlenhydratverbindungen können weiterhin geeignete Schutzgruppen als Substituenten umfassen. Bevorzugte Schutzgruppen sind beispielsweise C_1 - C_{18} Alkyl-, Phenyl-, Benzyl-, Acetyl-, Benzoyl-, Methansulfonyl-, Tosyl-, Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, tert. Butyldimethylsilyl-, Triisopropylsilyl-, tert. Butyldiphenylsilyl-, Adamantoyl- oder Pivaloylgruppen.

[0022] Der Ausdruck "molekulare Masse des Kohlenhydratgerüsts" ist dabei entweder, bei unsubstituierten und ungeschützten Kohlenhydraten die molekulare Masse des Kohlenhydrats oder, im Fall von substituierten und/oder geschützten Kohlenhydraten die molekulare Masse des korrespondierenden ungeschützten und/oder unsubstituierten Kohlenhydrats. Bei substituierten und/oder geschützten Verbindung wird die molekulare Masse somit ausgehend vom Edukt berechnet, ohne die Substituenten/Schutzgruppen mit einzuberechnen. Damit bezieht sich die molekulare Masse von 140 bis 540 g/mol immer auf die unsubstituierte bzw. ungeschützte Verbindung. Das bedeutet, dass die molekulare Masse der Schutzgruppe(n) und/oder des oder der Substituenten nicht in die molekulare Masse von 140 bis 540 g/mol des Kohlenhydrats einfließen. Zur Veranschaulichung dienen folgende Beispiele:





[0023] Die Säurezahl der erfindungsgemäß geeigneten Kohlenhydrate oder Derivaten davon, bezieht sich auf die Masse an Kaliumhydroxid (KOH) in mg, die benötigt wird, um die Säurewirkung von 1 g der Kohlenhydratverbindung oder ein Derivat davon zu neutralisieren. Gemäß EN ISO 660:2009, die sich auf die Bestimmung der Säurezahl von Fettsäuren und Fetten richtet, wird die Probe bevorzugt in einem geeigneten Lösungsmittel(gemisch) gelöst und die vorhandenen Säuren werden bevorzugt mit einer ethanolischen oder methanolischen KOH-Lösung, insbesondere Standardmaßlösungen von 0,1 mol/L und 0,5 mol/L, titriert. Auch eine Natriumhydroxid (NaOH)-Lösung kann zur Titration verwendet werden. Zur Endpunktbestimmung wird bevorzugt Phenolphthalein verwendet. Weitere geeignete Indikatoren sind beispielsweise Alkaliblauf oder Thymolphthalein.

[0024] Diese und weitere Aspekte, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden für den Fachmann aus dem Studium der folgenden detaillierten Beschreibung und Ansprüche ersichtlich. Dabei kann jedes Merkmal aus einem Aspekt der Erfindung in jedem anderen Aspekt der Erfindung eingesetzt werden. Ferner ist es selbstverständlich, dass die hierin enthaltenen Beispiele die Erfindung beschreiben und veranschaulichen sollen, diese aber nicht einschränken und insbesondere die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

[0025] Erfindungsgemäß bevorzugte Kohlenhydrate sind Mono-, Di-, oder Trisaccharide oder Derivate davon, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Mono-, Di-, oder Trisaccharide oder die Derivate davon eine Säurezahl von <10 mg KOH/g auf und das Kohlenhydratgrundgerüst weist eine molekulare Masse von 140 bis 540 g/mol auf.

[0026] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die flüssige, wässrige Zusammensetzung mindestens ein Monosaccharid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Allose, Altrose, Gulose, Idose, Talose, Glukose, Mannose, Rhamnose, Galaktose, Ribose, Arabinose, Lyxose, Xylose oder einem Derivat davon. Stärker bevorzugt ist mindestens ein Monosaccharid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glukose, Mannose, Galaktose, Xylose oder einem Derivat davon, noch stärker bevorzugt aus Glukose, Mannose, Galaktose oder Xylose.

[0027] Di- und Trisaccharide sind typischerweise aus glykosidisch-verknüpften Monosacchariden aufgebaut. Bevorzugt bindet dabei ein Kohlenstoffatom eines Kohlenhydrats an ein Heteroatom, insbesondere O, eines weiteren Kohlenhydrats.

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die flüssige, wässrige Zusammensetzung mindestens ein Disaccharid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Maltose, Laktose, Cellobiose, Gentiobiose, Isomaltose, Isomaltulose, Laktulose, Laminaribiose, Maltulose, Melibiose, Neohesperidose, Neotrehalose, Nigerose, Rutinose, Sambubiose, Sophorose, Trehalose, Saccharose oder einem Derivat davon, stärker bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Maltose, Saccharose oder einem Derivat davon, noch stärker bevorzugt aus Maltose oder Saccharose.

[0029] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die flüssige, wässrige Zusammensetzung mindestens ein Trisaccharid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fucosidolactose, Gentianose, Isokestose, Kestose, Manninotriose, Melezitose, Neokestose, Panose, Umbelliferose, Raffinose, Maltotriose oder einem Derivat davon; stärker bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Raffinose, Maltotriose oder einem Derivat davon, noch stärker bevorzugt aus Raffinose oder Maltotriose.

[0030] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die flüssige, wässrige Zusammensetzung mindestens ein Monosaccharid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Allose, Altrose, Gulose, Idose, Talose, Glukose, Mannose, Rhamnose, Galaktose, Ribose, Arabinose, Lyxose, Xylose oder einem Derivat davon, und/oder ein Disaccharid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Maltose, Laktose, Cellobiose, Gentiobiose, Isomaltose, Isomaltulose, Laktulose, Laminaribiose, Maltulose, Melibiose, Neohesperidose, Neotrehalose, Nigerose, Rutinose, Sambubiose, Sophorose, Trehalose, Saccharose oder einem Derivat davon, und/oder ein Trisaccharid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fucosidolactose, Gentianose, Isokestose, Kestose, Manninotriose, Melezitose, Neokestose, Panose, Umbelliferose, Raffinose, Maltotriose oder einem Derivat davon; stärker bevorzugt ein Monosaccharid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glukose, Mannose, Galaktose, Xylose oder einem Derivat davon, und/oder ein Disaccharid ausgewählt

aus der Gruppe bestehend aus Maltose, Saccharose oder einem Derivat davon, und/oder ein Trisaccharid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Raffinose, Maltotriose oder einem Derivat davon; noch stärker bevorzugt ein Monosaccharid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glukose, Mannose, Galaktose oder Xylose, und/oder ein Disaccharid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Maltose oder Saccharose, und/oder ein Trisaccharid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Raffinose oder Maltotriose.

[0031] In weiteren Ausführungsformen enthält die flüssige, wässrige Zusammensetzung eine Mischung aus verschiedenen Kohlenhydraten oder Derivaten davon, bevorzugt eine Mischung aus Mono-, und/oder Di-, und/oder Trisacchariden, und/oder Derivaten davon.

[0032] Am stärksten bevorzugt ist eine flüssige, wässrige Zusammensetzung, die mindestens ein Disaccharid, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Maltose, Laktose, Cellobiose, Gentiobiose, Isomaltose, Isomaltulose, Laktulose, Laminaribiose, Maltulose, Melibiose, Neohesperidose, Neotrehalose, Nigerose, Rutinose, Sambubiose, Sophorose, Trehalose, Saccharose oder einem Derivat davon, bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Maltose, Saccharose oder einem Derivat davon, stärker bevorzugt aus Maltose oder Saccharose, enthält.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die flüssige, wässrige Zusammensetzung mindestens ein Kohlenhydrat oder ein Derivat davon, das eine Säurezahl von <9,5 mg KOH/g, bevorzugt von <7,0 mg KOH/g, stärker bevorzugt von <5 mg KOH/g, noch stärker bevorzugt von <4 mg KOH/g, noch stärker bevorzugt von <3 mg KOH/g, noch stärker bevorzugt von <2 mg KOH/g und am stärksten bevorzugt von <1 mg KOH/g aufweist.

[0034] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die flüssige, wässrige Zusammensetzung mindestens ein Kohlenhydrat oder ein Derivat davon, bei dem das Kohlenhydratgrundgerüst eine molekulare Masse von 140 bis 535 g/mol, bevorzugt von 145 bis 530 g/mol, stärker bevorzugt von 150 bis 520 g/mol, noch stärker bevorzugt von 160 bis 510 g/mol, noch stärker bevorzugt von 170 bis 450 g/mol, noch stärker bevorzugt von 175 bis 400 g/mol, noch stärker bevorzugt von 178 bis 360 g/mol, noch stärker bevorzugt von 250 bis 360 g/mol, noch stärker bevorzugt von 300 bis 360 g/mol, aufweist.

[0035] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die flüssige, wässrige Zusammensetzung mindestens ein Kohlenhydrat oder ein Derivat davon, bei dem das Kohlenhydratgrundgerüst eine molekulare Masse von 180 bis 540 g/mol, aufweist.

[0036] In weiteren bevorzugten Ausführungsformen kann jede genannte Obergrenze der molekularen Masse des mindestens einen Kohlenhydrats oder eines Derivats davon mit jeder genannten Untergrenze der molekularen Masse kombiniert werden.

[0037] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die flüssige, wässrige Zusammensetzung mindestens ein Kohlenhydrat, bei dem das Kohlenhydratgrundgerüst eine molekulare Masse von <540 g/mol, bevorzugt <510 g/mol, stärker bevorzugt <450 g/mol, noch stärker bevorzugt <400 g/mol, noch stärker bevorzugt <380 g/mol, noch stärker bevorzugt <360 g/mol, aufweist.

[0038] Erfindungsgemäß kann jede der genannten Säurezahlen mit jeder der genannten molekularen Massen kombiniert werden, um das mindestens eine Kohlenhydrat oder ein Derivat davon zu definieren.

[0039] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die flüssige, wässrige Zusammensetzung mindestens ein Kohlenhydrat oder ein Derivat davon, das eine Säurezahl von <10 mg KOH/g aufweist und bei dem das Kohlenhydratgrundgerüst eine molekulare Masse von 140 bis 540 g/mol aufweist, in einer Menge von 0,01 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 30 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen, wässrigen Zusammensetzung.

[0040] In weiteren bevorzugten flüssigen, wässrigen Zusammensetzungen ist das mindestens eine Kohlenhydrat oder ein Derivat davon, das eine Säurezahl von <10 mg KOH/g aufweist und bei dem das Kohlenhydratgrundgerüst eine molekulare Masse von 140 bis 540 g/mol aufweist, in einer Menge von 0,55 bis 15 Gew.-%, bevorzugt von 0,6 bis 10 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,65 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen, wässrigen Zusammensetzung, enthalten.

[0041] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die flüssige, wässrige Zusammensetzung mindestens ein Mono-, Di-, oder Trisaccharid oder ein Derivat davon, das eine Säurezahl von <10 mg KOH/g aufweist und bei dem das Kohlenhydratgrundgerüst eine molekulare Masse von 140 bis 540 g/mol aufweist, in einer Menge von 0,01 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 30 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,5 bis 20 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 0,55 bis 15 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 0,6 bis 10 Gew.-%, am stärksten bevorzugt von 0,65 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen, wässrigen Zusammensetzung.

[0042] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die flüssige, wässrige Zusammensetzung mindestens ein Disaccharid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Maltose, Laktose, Cellobiose, Gentiobiose, Isomaltose, Isomaltulose, Laktulose, Laminaribiose, Maltulose, Melibiose, Neohesperidose, Neotrehalose, Nigerose, Rutinose, Sambubiose, Sophorose, Trehalose, Saccharose oder einem Derivat davon, bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Maltose, Saccharose oder einem Derivat davon, stärker bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Maltose oder Saccharose, das eine Säurezahl von <10 mg KOH/g aufweist und bei dem das Kohlenhydratgrundgerüst eine molekulare Masse von 140 bis 540 g/mol, bevorzugt <360 g/mol aufweist, und in einer Menge von 0,01 bis 40 Gew.-%, bevorzugt

von 0,1 bis 30 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,5 bis 20 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 0,55 bis 15 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 0,6 bis 10 Gew.-%, am stärksten bevorzugt von 0,65 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen, wässrigen Zusammensetzung, enthalten ist.

[0043] Der Zusatz von Kohlenhydraten, insbesondere von mindestens einem Kohlenhydrat oder einem Derivat davon, das eine Säurezahl von <10 mg KOH/g aufweist und bei dem das Kohlenhydratgrundgerüst eine molekulare Masse von 140 bis 540 g/mol aufweist, zu den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, kann zur Stabilisierung von Enzymen, insbesondere von Amylasen, in der flüssigen, wässrigen Zusammensetzung beitragen. Ferner können die genannten Kohlenhydrate als Komplexbildner wirken. Das führt bevorzugt zu einer verlängerten Lagerstabilität der Zusammensetzung.

[0044] Ferner enthält die flüssige, wässrige Zusammensetzung mindestens ein Tensid.

[0045] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können als Tensidkomponente ein oder mehrere nichtionische, anionische, amphotere oder kationische Tenside bzw. Tensidgemische aus einer, mehreren oder allen diesen Tensidklassen enthalten.

[0046] In bevorzugten Ausführungsformen ist das mindestens eine Tensid in einer Menge von 0,01 bis 45 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 30 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen, wässrigen Zusammensetzung, enthalten.

[0047] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst das mindestens eine Tensid ein anionisches Tensid, bevorzugt ein lineares oder verzweigtes, sekundäres Alkylsulfonat; und/oder wobei das mindestens eine Tensid in einer Menge von 0,01 bis 45 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 30 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen, wässrigen Zusammensetzung, enthalten ist.

[0048] Anionische Tenside sind aus ökonomischen Gründen und aufgrund ihres Leistungsspektrums besonders bevorzugt. Tenside der einzelnen Gruppen können als Einzelsubstanzen eingesetzt werden. Es ist bevorzugt, Mischungen von Tensiden, mit Vorteil Mischungen von Tensiden aus mehreren der vorgenannten Gruppen, zu verwenden. Als Tensidmischungen eignen sich besonders jene aus anionischen in Kombination mit einem oder mehreren nichtionischen Tensiden oder Betaintensiden, wobei die Betaintenside in diesem Zusammenhang mit der Klasse der amphoteren Tenside gleichzusetzen sind. Auch der gemeinsame zusätzliche Einsatz von nichtionischen Tensiden und Betaintensiden im Gemisch kann für viele Anwendungen vorteilhaft sein.

[0049] Erfindungsgemäß verwendbare anionische Tenside können aliphatische Sulfate wie Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Dialkylethersulfate, Monoglyceridsulfate sowie aliphatische und aromatische Sulfonate wie Alkan-sulfonate, Olefinsulfonate, Ethersulfonate, n-Alkylethersulfonate, Estersulfonate, Lingninsulfonate und Alkylbenzolsulfonate sein. Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbar sind Fettsäurecyanamide, Sulfobernsteinsäureester, Fettsäureisothionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate.

[0050] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbesten der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und die Halbesten sekundärer Alkohole (sekundäre Alkylsulfate) dieser Kettenlängen bevorzugt. Sekundäre Alkohole stellen Verbindungen dar, deren OH-Gruppe mit einem Kohlenstoffatom verbunden ist, welches mit zwei weiteren Kohlenstoffatomen verbunden ist. Analog dazu stellen sekundäre Alkylsulfate Verbindungen dar, deren Sulfatgruppe mit einem Kohlenstoffatom verbunden ist, welches mit zwei weiteren Kohlenstoffen verbunden ist. Die Kohlenwasserstoffkette ist bevorzugt linear oder verzweigt, stärker bevorzugt mit bis zu 20 C-Atomen. 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 spültechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Geeignete sekundäre Alkylsulfate enthalten 2- und/oder 3-Alkylsulfate sowie gegebenenfalls höhere Homologe (4-, 5-, 6-Alkylsulfate etc.), sind beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 herstellbar und sind als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhältlich, z. B. die in den US-Patentschriften 5,529,724 und H 1,665 genannten Produkte DAN® 214, ein C₁₄-SAS mit 99 % 2- und 3-Alkylsulfat, DAN® 216, ein C₁₆-SAS mit 99 % 2- und 3-Alkylsulfat, und DAN® 100, ein SAS mit 62 % 2- und 3-Alkylsulfat.

[0051] Besonders bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind die Fettalkoholethersulfate. Fettalkoholethersulfate sind Produkte von Sulfatierungsreaktionen an alkoxylierten Alkoholen.

[0052] Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte eines oder mehrerer Alkylenoxide, bevorzugt von Ethylenoxid, mit Alkoholen, bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung die längerkettigen Alkohole, beispielsweise der geradkettigen oder verzweigten Alkohole mit Kettenlängen von C₇ bis C₂₁ wie 2-Methyl-verzweigte C₉- bis C₁₁- Fettalkohole mit durchschnittlich 3,5 EO oder der C₁₂- bis C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO. In der Regel entsteht aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol abhängig von den Reaktionsbedingungen ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlichen Ethoxylierungsgrades. Eine weitere Ausführungsform

besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind niederethoxylierte Fettalkohole (0,5 bis 4 Mol EO, bevorzugt 1 bis 2 Mol EO).

[0053] Besonders bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind die Alkansulfonate, insbesondere die sekundären Alkansulfonate, die aus unverzweigten Paraffinkohlenwasserstoffen, insbesondere C_{12-18} -Alkanen, beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ein bevorzugtes sekundäres Alkansulfonate ist das als Hostapur® SAS 60 von Clariant vertriebene sekundäre $Na-C_{13-17}$ -Alkansulfonat.

[0054] Als weitere Tenside vom Sulfonat-Typ kommen Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, in Betracht, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Alkylbenzolsulfonate im Sinne der Erfindung sind Alkylbenzolsulfonate mit geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_{6-22} -Alkylresten, bevorzugt C_{8-18} -Alkylresten, stärker bevorzugt C_{9-14} -Alkylresten, noch stärker bevorzugt C_{10-13} -Alkylresten. Sie werden als Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium-, Kalium-, Magnesium- und/oder Calciumsalze, wie auch als Ammoniumsalze bzw. Mono-, Di- oder Trialkanolammoniumsalze, bevorzugt Mono-, Di- oder Triethanol- und/oder -isopropanolammoniumsalze, insbesondere Mono-, Di- bzw. Triethanolammoniumsalze, aber genauso als Alkylbenzolsulfonsäure zusammen mit dem entsprechenden Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetallhydroxid und/oder Ammoniak bzw. Mono-, Di- oder Trialkanolamin eingesetzt. Ebenso sind auch die Ester von 2-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die 2-sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0055] Die Aniontenside werden in Form ihrer Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium-, Kalium- und Magnesiumsalze, wie auch Ammonium- und Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylammoniumsalze sowie im Falle der Sulfonate auch in Form der Säure, z. B. Dodecylbenzolsulfonsäure, C_{10-13} -Alkylbenzolsulfonsäure und/oder C_{10-14} -Alkylbenzolsulfonsäure, eingesetzt. Beim Einsatz von Sulfonsäure wird diese üblicherweise in situ mit einer oder mehreren entsprechenden Basen, z. B. Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, insbesondere Natrium-, Kalium- und Magnesiumhydroxid, sowie Ammoniak oder Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylamin, -je nach einzustellendem pH-Wert der Zusammensetzung teilweise oder vollständig - zu den vorgenannten Salzen neutralisiert.

[0056] Die Zusammensetzungen enthalten ein oder mehrere anionische Tenside in einer Menge, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 45 Gew.-%, bevorzugt von 0,01 bis 44 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,1 bis 43 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 1 bis 40 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 2 bis 35 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 3 bis 30 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 4 bis 25 Gew.-%, beispielsweise 20 Gew.-%, 10 Gew.-% oder 5 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform basiert das Tensidsystem auf Aniontensid(en), d. h. beträgt der Anteil an Aniontensid(en) mindestens die Hälfte der Gesamtmenge an Tensiden, insbesondere sogar mehr als die Hälfte der Gesamtmenge an Tensiden. Weiterhin können alle Ober- und Untergrenzen, der in diesem Abschnitt offenbarten Tensidkonzentrationen, miteinander kombiniert werden.

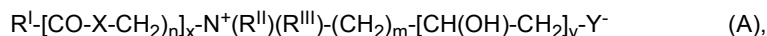
[0057] In einer bevorzugten Ausführungsform sind anionische Tenside, bevorzugt lineare oder verzweigte, sekundäre Alkylsulfonate, stärker bevorzugt mit bis zu 20 C-Atomen, in einer Menge von 0,01 bis 45 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 30 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen, wässrigen Zusammensetzung, enthalten.

[0058] Sekundäres Alkylsulfonat bezieht sich hierbei auf lineare oder verzweigte Verbindungen, deren Sulfonsäuregruppe ($-SO_2-OH$) oder Sulfonatgruppe ($-SO_2-O^-$) an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, welches an zwei weitere Kohlenstoffatome gebunden ist. Die Kohlenwasserstoffkette ist bevorzugt linear oder verzweigt, stärker bevorzugt mit bis zu 20 C-Atome.

[0059] Geeignete Kationtenside sind u. a. die quartären Ammoniumverbindungen der Formel $(R^I)(R^{II})(R^{III})(R^{IV})N^+X^-$, in der R^I bis R^{IV} für vier gleich- oder verschiedenartige, insbesondere zwei lang- und zwei kurzkettige, Alkylreste und X^- für ein Anion, insbesondere ein Halogenidion, stehen, beispielsweise Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Alkyl-benzyl-didecyl-ammoniumchlorid, Alkyldimethyl-hydroxyethyl-ammoniumchlorid, -bromid oder -methylsulfat, insbesondere mit C_{12} -Alkyl, und deren Mischungen. Die Zusammensetzungen enthalten kationische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%.

[0060] Geeignete Amphotenside (zwitterionische Tenside) sind beispielsweise Betaine, Alkylamidoalkylamine, alkyl-substituierte Aminosäuren, acylierte Aminosäuren bzw. Biotenside, von denen die Betaine im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre bevorzugt werden.

[0061] Geeignete Betaine sind die Alkylbetaine, die Alkylamidobetaine, die Imidazoliniumbetaine, die Sulfobetaine (INCI Sultaines) sowie die Phosphobetaine und genügen bevorzugt der Formel $(R^A)(R^B)(R^C)N^+CH_2COO^-$, in der R^A einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, bevorzugt 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^B sowie R^C gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere C_{10-18} -Alkyl-dimethylcarboxymethylbetaine und C_{11-17} -Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetaine, bzw. Formel A,

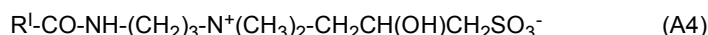
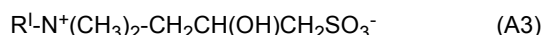
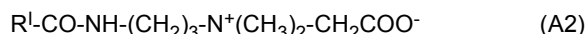


in der

5 R^I ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, bevorzugt C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,
 X NH, NR^{IV} mit dem C_{1-4} -Alkylrest R^{IV} , O oder S,
 n eine Zahl von 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 5, insbesondere 3,
 x 0 oder 1, bevorzugt 1,
 R^{II} , R^{III} unabhängig voneinander ein C_{1-4} -Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z.B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere aber ein Methylrest,
 m eine Zahl von 1 bis 4, insbesondere 1, 2 oder 3,
 y 0 oder 1 und
 Y COO, SO₃, OPO(OR^V)O oder P(O)(OR^V)O, wobei R^V ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest ist.

[0062] Die Alkyl- und Alkylamidobetaine, Betaine der Formel A mit einer Carboxylatgruppe ($Y^- = COO^-$), heißen auch Carbobetaine.

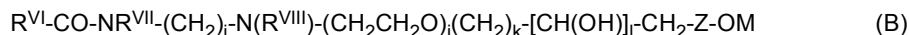
Bevorzugte Amphotenside sind die Alkylbetaine der Formel A1, die Alkylamidobetaine der Formel A2, die Sulfobetaine der Formel A3 und die Amidosulfobetaine der Formel A4,



in denen R' die gleiche Bedeutung wie in Formel A hat.

[0063] Besonders bevorzugte Amphotenside sind die Carbobetaine, stärker bevorzugt die Carbobetaine der Formel A1 und A2, noch stärker bevorzugt die Alkylamidobetaine der Formel A2. Beispiele geeigneter Betaine und Sulfobetaine sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Almondamidopropyl Betaine, Apricotamidopropyl Betaine, Avocadamidopropyl Betaine, Babassuamidopropyl Betaine, Behenamidopropyl Betaine, Behenyl Betaine, Betaine, Canolamidopropyl Betaine, Capryl/Capramidopropyl Betaine, Carnitine, Cetyl Betaine, Cocamidoethyl Betaine, Cocamidopropyl Betaine, Cocamidopropyl Hydroxysultaine, Coco-Betaine, Coco-Hydroxysultaine, Coco/Oleamidopropyl Betaine, Coco- Sultaine, Decyl Betaine, Dihydroxyethyl Oleyl Glycinate, Dihydroxyethyl Soy Glycinate, Dihydroxyethyl Stearyl Glycinate, Dihydroxyethyl Tallow Glycinate, Dimethiconpropyl PG-Betaine, Erucamidopropyl Hydroxysultaine, Hydrogenated Tallow Betaine, Isostearamidopropyl Betaine, Lauramidopropyl Betaine, Lauryl Betaine, Lauryl Hydroxysultaine, Lauryl Sultaine, Milkamidopropyl Betaine, Minkamidopropyl Betaine, Myristamidopropyl Betaine, Myristyl Betaine, Oleamidopropyl Betaine, Oleamidopropyl Hydroxysultaine, Oleyl Betaine, Olivamidopropyl Betaine, Palmamidopropyl Betaine, Palmitamidopropyl Betaine, Palmitoyl Carnitine, Palm Kernelamidopropyl Betaine, Polytetrafluoroethylene Acetoxypromyl Betaine, Ricinoleamidopropyl Betaine, Sesamidopropyl Betaine, Soyamidopropyl Betaine, Stearamidopropyl Betaine, Stearyl Betaine, Tallowamidopropyl Betaine, Tallowamidopropyl Hydroxysultaine, Tallow Betaine, Tallow Dihydroxyethyl Betaine, Undecylenamidopropyl Betaine und Wheat Germamidopropyl Betaine. Ein bevorzugtes Amphotensid ist Cocamidopropyl Betaine (Cocoamidopropylbetain). Ein besonders bevorzugtes Amphotensid ist Capryl/Capramidopropyl Betaine (CAB).

[0064] Die Alkylamidoalkylamine (INCI Alkylamido Alkylamines) sind Amphotenside der Formel B,



in der

R^{VI} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, bevorzugt C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,
 R^{VII} ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest, bevorzugt H,
 i eine Zahl von 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 5, insbesondere 2 oder 3,
 R^{VIII} ein Wasserstoffatom H oder CH_2COOM (zu M s.u.),

j eine Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 1 oder 2, insbesondere 1,

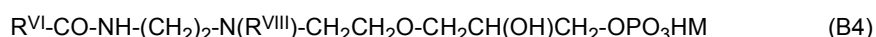
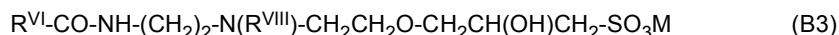
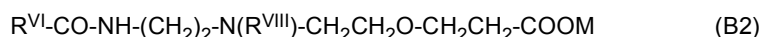
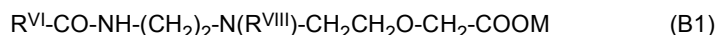
k eine Zahl von 0 bis 4, bevorzugt 0 oder 1,

l 0 oder 1, wobei k = 1 ist, wenn l = 1 ist,

Z CO, SO₂, OPO(OR¹²) oder P(O)(OR¹²), wobei R¹² ein C₁₋₄-Alkylrest oder M (s.u.) ist, und

M ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

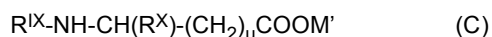
Bevorzugte Vertreter genügen den Formeln B1 bis B4,



in denen R^{VI}, R^{VIII} und M die gleiche Bedeutung wie in Formel B haben.

[0065] Beispielhafte Alkylamidoalkylamine sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Cocoamphodipropionic Acid, Cocobetainamido Amphopropionate, DEA-Cocoamphodipropionate, Disodium Caproamphodiacetate, Disodium Caproamphodipropionate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodiumcapryloamphodipropionate, Disodium Cocoamphocarboxyethylhydroxypropylsulfonate, Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Isostearoamphodiacetate, Disodium Isostearoamphodipropionate, Disodium Laureth-5 Carboxyamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Oleoamphodipropionate, Disodium PPG-2-Isodeceth-7 Carboxyamphodiacetate, Disodium Stearoamphodiacetate, Disodium Tallowamphodiacetate, Disodium Wheatgermamphodiacetate, Lauroamphodipropionic Acid, Quaternium-85, Sodium Caproamphoacetate, Sodium Caproamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Caproamphopropionate, Sodium Capryloamphoacetate, Sodium Capryloamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Capryloamphopropionate, Sodium Cocoamphoacetate, Sodium Cocoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Cocoamphopropionate, Sodium Comamphopropionate, Sodium Isostearoamphoacetate, Sodium Isostearoamphopropionate, Sodium Lauroamphoacetate, Sodium Lauroamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Lauroampho PG-Acetate Phosphate, Sodium Lauroamphopropionate, Sodium Myristoamphoacetate, Sodium Oleoamphoacetate, Sodium Oleoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Oleoamphopropionate, Sodium Ricinoleoamphoacetate, Sodium Stearoamphoacetate, Sodium Stearoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Stearoamphopropionate, Sodium Tallamphopropionate, Sodium Tallowamphoacetate, Sodium Undecylenoamphoacetate, Sodium Undecylenoamphopropionate, Sodium Wheat Germamphoacetate und Trisodium Lauroampho PG-Acetate Chloride Phosphat.

[0066] Erfindungsgemäß bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren (INCI Alkyl-Substituted Amino Acids) sind monoalkylsubstituierte Aminosäuren gemäß Formel C,



in der

R^X ein gesättigter oder ungesättigter C₆₋₂₂-Alkylrest, bevorzugt C₈₋₁₈-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C₁₀₋₁₆-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C₁₂₋₁₄-Alkylrest,

R^X ein Wasserstoffatom H oder ein C₁₋₄-Alkylrest, bevorzugt H,

u eine Zahl von 0 bis 4, bevorzugt 0 oder 1, insbesondere 1, und

M' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist,

alkylsubstituierte Iminosäuren gemäß Formel D,



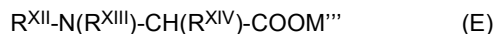
in der

R^{XI} ein gesättigter oder ungesättigter C₆₋₂₂-Alkylrest, bevorzugt C₈₋₁₈-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C₁₀₋₁₆-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C₁₂₋₁₄-Alkylrest,

v eine Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 2 oder 3, insbesondere 2, und

M" ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, wobei M" in den beiden Carboxygruppen die gleiche oder zwei verschiedene Bedeutungen haben kann, z.B. Wasserstoff und Natrium oder zweimal Natrium sein kann, ist,

und mono- oder dialkylsubstituierte natürliche Aminosäuren gemäß Formel E,



in der

R^{XII} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, bevorzugt C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

R^{XIII} ein Wasserstoffatom oder ein C_{1-4} -Alkylrest, ggf. hydroxy- oder aminosubstituiert, z.B. ein Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl- oder Aminpropylrest,

R^{XIV} den Rest einer der 20 natürlichen α -Aminosäuren $H_2NCH(R^{XIV})COOH$, und

M''' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

[0067] Besonders bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die Aminopropionate gemäß Formel C1,



in der R^{IX} und M' die gleiche Bedeutung wie in Formel C haben.

[0068] Beispielhafte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Aminopropyl Laurylglutamine, Cocaminobutyric Acid, Cocaminopropionic Acid, DEA-Lauraminopropionate, Disodium Cocaminopropyl Iminodiacetate, Disodium Dicarboxyethyl Cocopropylenediamine, Disodium Lauriminodipropionate, Disodium Steariminodipropionate, Disodium Tallowiminodipropionate, Lauraminopropionic Acid, Lauryl Aminopropylglycine, Lauryl Diethylenediaminoglycine, Myristaminopropionic Acid, Sodium C12-15 Alkoxypropyl Iminodipropionate, Sodium Cocaminopropionate, Sodium Lauraminopropionate, Sodium Lauriminodipropionate, Sodium Lauroyl Methylaminopropionate, TEA-Lauraminopropionate und TEA-Myristaminopropionate.

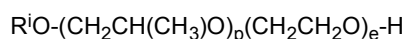
[0069] Acylierte Aminosäuren sind Aminosäuren, insbesondere die 20 natürlichen α -Aminosäuren, die am Aminostickstoffatom den Acylrest $R^{XV}CO$ einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure $R^{XV}COOH$ tragen, wobei R^{XV} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, bevorzugt C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest ist. Die acylierte Aminosäuren können auch als Alkalimetallsalz, Erdalkalimetallsalz oder Alkanolammoniumsalz, z. B. Mono-, Di- oder Triethanolammoniumsalz, eingesetzt werden. Beispielhafte acylierte Aminosäuren sind die gemäß INCI unter Amino Acids zusammengefassten Acylderivate, z. B. Sodium Cocoyl Glutamate, Lauroyl Glutamic Acid, Capryloyl Glycine oder Myristoyl Methylalanine.

[0070] Die Zusammensetzungen können ein oder mehrere amphotere Tenside, insbesondere Alkylamidobetaine, in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, stärker bevorzugt 1 bis 8 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 2 bis 6 Gew.-%, insbesondere 3 bis 5 Gew.-%, beispielsweise 4 Gew.-% enthalten.

[0071] Geeignete Niotenside sind beispielsweise C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykolether, Alkylpolyglykoside sowie stickstoffhaltige Tenside oder auch Sulfobernsteinsäuredi- C_{1-12} -Alkylester bzw. Mischungen davon, insbesondere der ersten beiden. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können nichtionische Tenside in einer Menge, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, von üblicherweise 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 25 Gew.-%, stärker bevorzugt von 1 bis 20 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 2 bis 15 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 3 bis 10 Gew.-%, beispielsweise 4 oder 9 Gew.-% enthalten.

[0072] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das mindestens eine Tensid ein nichtionisches Tensid, bevorzugt ein nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Alkylsulfate und Alkylethersulfate, und/oder wobei das mindestens eine Tensid bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 45 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,1 bis 30 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen, wässrigen Zusammensetzung enthalten ist.

[0073] C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether stellen bevorzugte bekannte nichtionische Tenside dar. Sie können durch die Formel I



beschrieben werden, in der R^I für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, bevorzugt 8 bis 18, insbesondere 10 bis 16, Kohlenstoffatomen, p für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und e für Zahlen von 1 bis 20 steht. Die C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykoether der Formel I kann man durch Anlagerung von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid an Alkylalkohole, bevorzugt an Oxoalkohole, die verzweigt-kettigen durch die Oxosynthese erhältlichen primären Alkohole, oder an Fettalkohole, insbesondere an Fettalkohole, erhalten. Typische Beispiele sind Polyglykoether der Formel I, in der R^I für einen Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, p für 0 bis 2 und e für Zahlen von 2 bis 7 steht. Bevorzugte Vertreter sind beispielsweise C_{10} - C_{14} -Fettalkohol + 1-PO + 6-EO-ether (p = 1, e = 6), C_{12} - C_{16} -Fettalkohol + 5,5-EO (p = 0, e = 5,5), C_{12} - C_{18} -Fettalkohol + 7-EO-ether (p = 0, e = 7) und Isodecanol + 6-EO (R^I = Isomerengemisch von C_{10} -Oxoalkoholresten, p = 0, e = 6) sowie deren Mischungen. In besonderen Mischungen ist mindestens ein Vertreter der Formel I mit einem linearen Alkylrest R^I mit mindestens einem Vertreter der Formel I mit einem verzweigten Alkylrest R^I kombiniert, beispielsweise C_{12} - C_{16} -Fettalkohol+5,5-EO und Isodecanol+6-EO. Hierbei ist es weiterhin bevorzugt, dass der lineare Alkylrest mehr Kohlenstoffatome als der verzweigte Alkylrest umfasst. Besonders bevorzugt sind C_8 -Fettalkohol+1,2-PO+8,4-EO, C_{8-10} -Fettalkohol+5-EO, C_{12-14} -Fettalkohol+6-EO und C_{12-14} -Fettalkohol+3-EO sowie deren Mischungen.

[0074] Es können auch endgruppenverschlossene C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykoether eingesetzt werden, d. h. Verbindungen in denen die freie OH-Gruppe in der Formel I verethert ist. Die endgruppenverschlossenen C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykoether können nach einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Bevorzugt werden C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykoether in Gegenwart von Basen mit Alkylhalogeniden, insbesondere Butyl- oder Benzylchlorid, umgesetzt. Typische Beispiele sind Mischether der Formel I, in der R^I für einen technischen Fettalkoholrest, bevorzugt C_{12-14} -Kokosalkylrest, p für 0 und e für 5 bis 10 stehen, die mit einer Butylgruppe verschlossen sind.

[0075] Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^{II} (Formel II) kann sich von primären Alkoholen mit 8 bis 22, bevorzugt 8 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise im Verlauf der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der ROELENschen Oxosynthese anfallen. Bevorzugt leitet sich der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^{II} aber von Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol oder Oleylalkohol ab. Weiterhin sind Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol sowie deren technische Gemische zu nennen.

[0076] Geeignete Stickstoff enthaltende nichtionische Tenside sind beispielsweise Aminoxide, Polyhydroxyfettsäureamide, beispielsweise Glucamide, und Ethoxylate von Alkylaminen, vicinalen Diolen und/oder Carbonsäureamiden, die Alkylgruppen mit 10 bis 22 C-Atomen, bevorzugt 12 bis 18 C-Atomen, besitzen. Der Ethoxyierungsgrad dieser Verbindungen liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, bevorzugt zwischen 3 und 10. Bevorzugt sind Ethanolamid-Derivate von Alkansäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, bevorzugt 12 bis 16 C-Atomen. Zu den besonders geeigneten Verbindungen gehören die Laurinsäure-, Myristinsäure- und Palmitinsäuremonoethanolamide.

[0077] Zu den erfindungsgemäß geeigneten Aminoxiden gehören Alkylaminoxide, insbesondere Alkyldimethylaminoxide, Alkylamidoaminoxide und Alkoxyalkylaminoxide. Bevorzugte Aminoxide genügen der Formel $R^1R^2R^3N^+-O^-$, in der R^1 ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest ist, bevorzugt C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest, der in den Alkylamidoaminoxiden über eine Carbonylamidoalkylengruppe $-CO-NH-(CH_2)_z-$ und in den Alkoxyalkylaminoxiden über eine Oxaalkylengruppe $-O-(CH_2)_z-$ an das Stickstoffatom N gebunden ist, wobei z jeweils für eine Zahl von 1 bis 10 steht, bevorzugt 2 bis 5, insbesondere 3, und R^2 und R^3 unabhängig voneinander ein gegebenenfalls hydroxy-substituierter C_{1-4} -Alkylrest wie z.B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere ein Methylrest, ist.

[0078] Beispiele geeigneter Aminoxide sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Almondamidopropylamine Oxide, Babassuamidopropylamine Oxide, Behenamine Oxide, Cocamidopropyl Amine Oxide, Cocamidopropylamine Oxide, Cocamine Oxide, Coco- Morpholine Oxide, Decylamine Oxide, Decyltetradecylamine Oxide, Diaminopyrimidine Oxide, Dihydroxyethyl C_{8-10} Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C_{9-11} Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C_{12-15} Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl Cocamine Oxide, Dihydroxyethyl Lauramine Oxide, Dihydroxyethyl Stearamine Oxide, Dihydroxyethyl Tallowamine Oxide, Hydrogenated Palm Kernel Amine Oxide, Hydrogenated Tallowamine Oxide, Hydroxyethyl Hydroxypropyl C_{12-15} Alkoxypropylamine Oxide, Isostearamidopropylamine Oxide, Isostearamidopropyl Morpholine Oxide, Lauramidopropylamine Oxide, Lauramine Oxide, Methyl Morpholine Oxide, Milkamidopropyl Amine Oxide, Minkamidopropylamine Oxide, Myristamidopropylamine Oxide, Myristamine Oxide, Myristyl/Cetyl Amine Oxide, Oleamidopropylamine Oxide, Oleamine Oxide, Olivamidopropylamine Oxide, Palmitamidopropylamine Oxide, Palmitamine Oxide, PEG-3 Lauramine Oxide, Potassium Dihydroxyethyl Cocamine Oxide Phosphate, Potassium Trisphosphonomethylamine Oxide, Sesamidopropylamine Oxide, Soyamidopropylamine Oxide, Stearamidopropylamine Oxide, Stearamine Oxide, Tallowamidopropylamine Oxide, Tallowamine Oxide, Undecylenamidopropylamine Oxide und Wheat Germamidopropylamine Oxide. Bevorzugte(s) Aminoxid(e) ist/sind beispielsweise Cocamine Oxide (N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid), Dihydroxyethyl Tallowamine Oxide (N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid) und/oder Cocamidopropylamine Oxide (Cocoamidopropylaminoxid), insbesondere Cocamidopropylamine Oxide.

[0079] In bevorzugten Ausführungsformen kann die erfindungsgemäße flüssige, wässrige Zusammensetzung mindestens einen Komplexbildner enthalten. Komplexbildner sind auch unter den Namen Chelatbildner oder Sequestrierungsmittel bekannt. Typischerweise kann ein Komplexbildner Metallionen binden, um diese an einer Reaktion mit anderen Bestandteilen einer Zusammensetzung zu hindern. Beispielsweise können sie Waschmittel- oder Reinigungszusammensetzungen zugesetzt werden, um Ca- und Mg-Ionen zu komplexieren, um das Wasser zu enthärten. Andere Komplexbildner können bevorzugt auch zur Wasch- oder Reinigungsleistung beitragen.

[0080] Geeignete Komplexbildner sind beispielsweise kondensierte Phosphate, Phosphonate, und/oder Aminocarbonsäuren.

[0081] Beispiele für kondensierte Phosphate schließen Natrium- und Kaliumorthophosphat, Natrium- und Kaliumpyrophosphat, Natriumtripolyphosphat und Natriumhexametaphosphat ein, ohne darauf beschränkt zu sein.

[0082] Beispiele für Phosphonsäuren, Phosphonate oder Derivate davon schließen 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC), 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (HEDP), Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP), 2-Hydroxyethyliminobis(methylenphosphonsäure), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP), Hexamethyldiamin(tetramethylenphosphonsäure), Bis(hexamethylen)triamin(pentamethylenphosphonsäure), Phosphorsäure oder geeignete Salze davon ein, ohne darauf beschränkt zu sein.

[0083] Eine erfindungsgemäß bevorzugte Kombination von Phosphonsäuren, Phosphonaten oder Derivaten davon ist Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP) und Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP), oder ein geeignetes Salz davon.

[0084] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (HEDP) oder ein geeignetes Salz davon.

[0085] In einer Ausführungsform ist die erfindungsgemäße flüssige, wässrige Zusammensetzung im Wesentlichen frei von phosphorhaltigen Verbindungen.

[0086] In einer anderen Ausführungsform ist die erfindungsgemäße flüssige, wässrige Zusammensetzung im Wesentlichen frei von Phosphonat-Komplexbildner.

[0087] In einer weiteren Ausführungsform ist die erfindungsgemäße flüssige, wässrige Zusammensetzung im Wesentlichen frei von Phosphor-haltigen Komplexbildner.

[0088] Geeignete Aminocarbonsäurematerialien, die wenig oder kein NTA enthalten, schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf N-Hydroxyethylaminodiessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Hydroxyethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), N-Hydroxyethylethylendiamintrisessigsäure (HEDTA), Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutaminsäure-N,N-Diessigsäure (GLDA), Ethylendiaminsuccinylsäure (EDDS), 2-Hydroxyethyliminodiessigsäure (HEIDA), Iminodisuccinylsäure (IDS), 3-Hydroxy-2'-iminodisuccinylsäure (HIDS) und andere ähnliche Säuren oder Salze davon mit einer Aminogruppe mit einem Carbonsäuresubstituenten.

[0089] In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Zusammensetzung jedoch im Wesentlichen frei von Aminocarbonsäuren.

[0090] Bevorzugt umfasst der mindestens eine Komplexbildner, der in die flüssige, wässrige Zusammensetzung eingesetzt werden kann eine Phosphonsäure, ein Derivat davon oder ein geeignetes Salz davon, wobei die Phosphonsäure bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (HEDP), Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP), Hexamethyldiamin(tetramethylenphosphonsäure), 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC), Bis(hexamethylen)triamin(pentamethylenphosphonsäure) und Phosphorsäure oder einem Salz davon, wobei die Phosphonsäure stärker bevorzugt eine Diphosphonsäure, ein Derivat davon oder ein Salz davon ist, am stärksten bevorzugt 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (HEDP) oder ein geeignetes Salz davon.

[0091] Der mindestens eine Komplexbildner ist bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 30 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen, wässrigen Zusammensetzung, enthalten.

[0092] Weiter kann die erfindungsgemäße flüssige, wässrige Zusammensetzung mindestens ein Polymer enthalten. Geeignete Polymere sind beispielsweise phosphorfreie Wasser-konditionierende Polymere wie Polycarbonsäuren oder geeignete Salze davon, die beispielsweise Polyacrylsäure, Maleinsäure, Malein/Olefin-Copolymere, sulfonierte Copolymere oder Terpolymere, Acryl/Malein-Copolymere, Polymethacrylsäure, Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymere, hydrolysierte Polyacrylamide, hydrolysierte Polymethacrylamide, hydrolysierte Acrylnitrile, hydrolysierte Methacrylnitrile, und hydrolysierte Acrylnitril-Methacrylnitril-Copolymere beinhalten.

[0093] Erfindungsgemäß bevorzugte Polymere weisen ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 10.000 g/mol bis 1.000.000 g/mol auf, stärker bevorzugt von 100.000 bis 500.000 g/mol, noch stärker bevorzugt von 150.000 g/mol bis 250.000 g/mol. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht wird dabei bevorzugt mittels GPC unter der Verwendung von Polystyrolstandards ermittelt.

[0094] In einer bevorzugten Ausführungsform kann die flüssige, wässrige Zusammensetzung mindestens ein Polymer in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 20 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-%,

noch stärker bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen, wässrigen Zusammensetzung, enthalten.

[0095] Die flüssigen, wässrigen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können weiterhin mindestens ein Enzym, gegebenenfalls in Kombination mit anderen Enzymen umfassen, um ausreichende Reinigungswirkung beispielsweise bei angetrockneten und verkrusteten Speise- und Schmutzresten zu gewährleisten.

[0096] Erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Enzyme sind Amylasen, Proteasen, Hemicellulasen, Peroxidasen und/oder Lipasen.

[0097] Amylasen können zur Entfernung von Stärke und Glykogen zugesetzt werden. Erfindungsgemäß verwendbar sind alpha-, beta- und gamma-Amylasen (α -, β -, γ -Amylasen), sowie Glucoamylasen und maltogene Amylasen. Geeignete Amylasen sind kommerziell erhältlich beispielsweise unter den Bezeichnungen Duramyl®, Termamyl®, Fungamyl® und BAN® (Novo Nordisk), sowie Maxamyl®, oder Purafect®OxAm. Die Amylasen können aus beliebigen Quellen stammen, wie beispielsweise aus Bakterien, Pilzen, Pankreasdrüsen tierischer Herkunft, aus gekeimten Getreide, Hefen etc. Auch gentechnisch modifizierte Amylasen sind, gegebenenfalls sogar bevorzugt, in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendbar.

[0098] Die Amylaseenzyme können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Mengen von 0,00001 Gew.-% bis 5 Gew.-% vorliegen, bevorzugt von 0,0001 Gew.-% bis etwa 1 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,0005 bis etwa 0,5 Gew.-% und insbesondere von 0,01 bis etwa 0,4 Gew.-%.

[0099] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die zugesetzten Amylaseenzyme in einer Menge von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 bis 0,4 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,01 bis 0,35 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 0,01 bis 0,2 Gew.-%, vor. Die angegebenen Mengenangaben beziehen sich auf das Gesamtgewicht der flüssigen, wässrigen Zusammensetzung.

[0100] Neben Amylasen können den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch Proteasen zur Spaltung von Proteinen und Peptidresten zugesetzt werden. Proteasen eignen sich insbesondere zur hydrolytischen Spaltung und Entfernung von Eiweißresten, insbesondere angetrockneten Eiweißresten.

[0101] Erfindungsgemäß geeignete Proteasen sind Proteinasen (Endopeptidasen) und Peptidasen (Exopeptidasen). Verwendbare Proteasen können pflanzlichen, tierischen, bakteriellen und/oder pilzlichen Ursprungs sein. Geeignete Proteasen sind insbesondere Serin-, Cystein-, Aspartat- und Metallproteasen. Auch gentechnisch modifizierte Proteasen sind, gegebenenfalls sogar bevorzugt, in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendbar.

[0102] Verwendbare Proteasen sind im Handel unter den Bezeichnungen Alcalase®, BLAP®, Durazym®, Esperase®, Everlase®, Maxapem®, Maxatase®, Optimase Purafect®OxP oder Savinase® erhältlich.

[0103] Typischerweise werden Proteasen im Bereich von 0,00001 bis 1,5 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,0001 bis 0,75 Gew.-% eingesetzt, basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0104] Ferner lassen sich in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Lipasen zur Entfernung fest anhaftenden Fettschmutzes verwenden. Lipasen sind somit eine Bio-Alternative zu Tensiden und können im Bereich von 0,0001 bis 1 Gew.-% die Reinigungswirkung der Tenside unterstützen. Geeignete Lipasen lassen sich aus Pflanzen (beispielsweise Rhizinusarten), Mikroorganismen und tierischen Quellen gewinnen, wie beispielsweise Pankreaslipasen. Kommerziell erhältliche Lipasen sind beispielsweise Lipolase®, Lipomax®, Lipozym® und Lumafast®.

[0105] Die vorgenannten Enzyme können einzeln oder in beliebig kombinierten Mischungen miteinander den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zugesetzt werden. Besonders bevorzugt zur Verwendung in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind Amylasen, insbesondere alpha-Amylasen und Proteasen.

[0106] Die erfindungsgemäß zusetzbaren Enzyme können gegebenenfalls mit beliebigen anderen Enzymen kombiniert werden, um die Reinigungsleistung der Zusammensetzung weiter zu verbessern. Weitere erfindungsgemäß geeignete Enzyme sind Cellulasen, Hemicellulasen, Peroxidasen, Reduktasen, Oxidasen, Ligninasen, Cutinasen, Pektinasen, Xylanasen, Phenoloxidasen, Lipoxygenasen, Tannasen, Pentosanasen, Malanasen. Glucanasen, Arabinosidasen und beliebige Mischungen dieser Enzyme.

[0107] In einer bevorzugten Ausführungsform wird das mindestens eine Enzym in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer Menge von 0,00001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,0001 bis 1 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,01 bis 0,4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen, wässrigen Zusammensetzung, eingesetzt.

[0108] Von Amylasen ist bekannt, dass diese sich durch den Zusatz von Calciumchlorid-Ionen stabilisieren lassen. Borsäure/Borate/Perborate, in Kombination mit Glycerin und/oder PEG, sowie Niotensiden mit verfügbaren Hydroxylgruppen, sind weitere geeignete Stabilisierungsmittel.

[0109] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen daher Calciumchlorid, bevorzugt in Form des Dihydrates ($\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$), zugesetzt.

[0110] Die Menge an zugesetztem Calciumchlorid beträgt 0,01 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,08 bis 1 Gew.-% und insbesondere etwa 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen, wässrigen Zusammensetzung.

[0111] Es wurde außerdem überraschend festgestellt, dass das mindestens eine Kohlenhydrat oder ein Derivat davon, das eine Säurezahl von $<10 \text{ mg KOH/g}$ aufweist und bei dem das Kohlenhydratgrundgerüst eine molekulare Masse von

140 bis 540 g/mol aufweist in der Lage ist die zugesetzten Enzyme zu stabilisieren, d. h. diese über einen längeren Zeitraum in enzymatisch aktiver Form zu erhalten.

[0112] Neben den genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weitere Hilfsstoffe enthalten, wie sie in derartigen Mitteln üblich sind. Hierzu zählen insbesondere Soil-Release-Wirkstoffe, Lösungsvermittler, Hydrotrope (z. B. Natriumcumolsulfonat, Octylsulfat, Butylglucosid, Butylglykol), Builder-Substanzen, Emulgatoren (z. B. Gallusseife), Verdickungsmittel, Glanztrocknungsadditive, Reinigungsverstärker, antimikrobielle Wirkstoffe bzw. Desinfektionsmittel, Antistatika, Konservierungsmittel (z. B. Glutaraldehyd), Bleichsysteme, Parfüme, Duftstoffe und Farbstoffe sowie Trübungsmittel oder auch Hautschutzmittel, wie sie in EP-A-522 556 beschrieben sind. Die Menge an derartigen Zusätzen liegt üblicherweise nicht über 12 Gew.-% in der flüssigen, wässrigen Zusammensetzung. Die Untergrenze des Einsatzes hängt von der Art des Hilfs- und Zusatzstoffes ab und kann beispielsweise bei Farbstoffen 0,001 Gew.-% und darunter betragen. Bevorzugt liegt die Menge an Hilfs- und Zusatzstoffen zwischen 0,01 und 7 Gew.-%, insbesondere 0,1 und 4 Gew.-%.

[0113] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann einen oder mehrere Builder enthalten.

[0114] Soll der Builder als pH-stabilisierender Puffer wirken, so werden bevorzugt Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate und -bicarbonate eingesetzt, stärker bevorzugt Natriumcarbonat (Soda), noch stärker bevorzugt zusammen mit Citronensäure bzw. - ggf. in situ aus Citronensäure und Hydroxid erzeugtem - Citrat, z. B. Natrium- oder Kaliumcitrat, am stärksten bevorzugt zusammen mit der zuvor beschriebenen Mischung von Citronensäure bzw. Citrat.

[0115] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei den Citraten bevorzugt um die Salze der dreifach deprotonierten Citronensäure. Aber auch die Mono- und Dihydrogencitrate sind erfindungsgemäß einsetzbar.

[0116] In einer besonderen Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung Citronensäure bzw. Citrat und Magnesiumchlorid, insbesondere Monoethanolammoniumcitrat und Magnesiumchlorid.

[0117] Bevorzugtes Lösungsmittel in den erfindungsgemäßen flüssigen, wässrigen Zusammensetzungen ist Wasser, jedoch können auch organische Lösungsmittel in der flüssigen, wässrigen Zusammensetzung vorliegen und das Wasser teilweise ersetzen.

[0118] Bevorzugt fallen unter die Bezeichnung "wässrige Zusammensetzung" sowohl Wasser als Mischungen von Wasser mit wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln, beispielsweise Alkohole, wobei Wasser als Lösungsmittel bevorzugt ist.

[0119] Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise gesättigte oder ungesättigte, bevorzugt gesättigte, verzweigte oder unverzweigte C₁₋₂₀-Kohlenwasserstoffe, bevorzugt C₂₋₁₅-Kohlenwasserstoffe, mit einer oder mehreren Hydroxygruppen, bevorzugt einer Hydroxygruppe, und ggf. einer oder mehreren Etherfunktionen C-O-C, d. h. die Kohlenstoffatomkette unterbrechenden Sauerstoffatomen.

[0120] Bevorzugte Lösungsmittel sind die C₁₋₆-Alkohole, insbesondere Ethanol, n-Propanol oder iso-Propanol wie auch die - ggf. einseitig mit einem C₁₋₆-Alkanol veretherten - C₂₋₆- Alkylenglykole und Poly-C₂₋₃-alkylenglykolether mit durchschnittlich 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen, bevorzugt gleichen, Alkylenglykolgruppen pro Molekül, insbesondere die einseitig mit einem C₁₋₆-Alkanol veretherten Poly-C₂₋₃-alkylenglykolether mit durchschnittlich 1 bis 9, bevorzugt 2 bis 3, Ethylen- oder Propylenglykolgruppen, beispielsweise PPG-2 Methyl Ether (Dipropylenglykolmonomethylether).

[0121] Beispielhafte Lösungsmittel sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Alcohol (Ethanol), Buteth-3, Butoxydiglycol, Butoxyethanol, Butoxyisopropanol, Butoxypropanol, n-Butyl Alcohol, t-Butyl Alcohol, Butylene Glycol, Butyloctanol, Diethylene Glycol, Dimethoxydiglycol, Dimethyl Ether, Dipropylene Glycol, Ethoxydiglycol, Ethoxyethanol, Ethyl Hexanediol, Glycol, Hexanediol, 1,2,6-Hexanetriol, Hexyl Alcohol, Hexylene Glycol, Isobutoxypropanol, Isopentyldiol, Isopropyl Alcohol (iso-Propanol), 3-Methoxybutanol, Methoxydiglycol, Methoxyethanol, Methoxyisopropanol, Methoxymethylbutanol, Methoxy PEG-10, Methylal, Methyl Alcohol, Methyl Hexyl Ether, Methylpropanediol, Neopentyl Glycol, PEG-4, PEG-6, PEG-7, PEG-8, PEG-9, PEG-6 Methyl Ether, Pentylene Glycol, PPG-7, PPG-2-Buteth-3, PPG-2 Butyl Ether, PPG-3 Butyl Ether, PPG-2 Methyl Ether, PPG-3 Methyl Ether, PPG-2 Propyl Ether, Propanediol, Propyl Alcohol (n-Propanol), Propylene Glycol, Propylene Glycol Butyl Ether, Propylene Glycol Propyl Ether, Tetrahydrofurfuryl Alcohol, Trimethylhexanol. Mit aliphatischen oder aromatischen Alkoholen, z. B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, n- Butanol, tert-Butanol oder Phenol, oder Carbonsäuren, z. B. Essig- oder Kohlensäure, verether- bzw. -esterte Monomere oder Homo- oder Heteropolymere, insbesondere Monomere sowie Homodi- und Trimere, C₂-C₄-Alkylenglykole werden beispielsweise unter dem Handelsnamen Dowanol® von der Fa. Dow Chemical sowie die unter den Handelsnamen Arcosolv® und Arconate® von der Fa. Arco Chemical vertrieben, wie die nachfolgend mit ihrem INCI-Namen gemäß dem International Dictionary of Cosmetic Ingredients von The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA) bezeichneten Produkte, z. B. Butoxydiglycol (Dowanol® DB), Methoxydiglycol (Dowanol® DM), PPG-2 Methyl Ether (Dowanol® DPM), PPG-2 Methyl Ether Acetate (Dowanol® DPMA), PPG-2 Butyl Ether (Dowanol® DPnB), PPG-2 Propyl Ether (Dowanol® DPnP), Butoxyethanol (Dowanol® EB), Phenoxyethanol (Dowanol® EPh), Methoxyisopropanol (Dowanol® PM), PPG-1 Methyl Ether Acetate (Dowanol® PMA), Butoxyisopropanol (Dowanol® PnB), Propylene Glycol Propyl Ether (Dowanol® PnP), Phenoxyisopropanol (Dowanol® PPh), PPG-3 Methyl Ether (Dowanol® TPM) und PPG-3 Butyl Ether (Dowanol® TPnB) sowie Ethoxyisopropanol (Arcosolv® PE), tert-Butoxyisopropanol (Arcosolv® PTB), PPG-2 tert- Butyl Ether (Arcosolv® DPTB) und Propylencarbonat (Arconate® PC), von denen Butoxy-

isopropanol (Dipropylenglykol-n-butylether, Dowanol® PnB) und insbesondere PPG-2 Methyl Ether (Dipropylenglykol-methylether, Dowanol® DPM) bevorzugt sind.

[0122] In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthalten die Zusammensetzungen eine oder mehrere hydrophobe Komponenten. Die Hydrophobkomponenten verbessern nicht nur die Reinigungswirkung gegenüber hydrophoben Verunreinigungen wie Fettschmutz, sondern wirken sich bei mehrphasigen Zusammensetzungen zudem positiv auf die Phasentrennung und deren Reversibilität aus. Geeignete Hydrophobkomponenten sind beispielsweise Dialkylether mit gleichen oder verschiedenen C₄- bis C₁₄-Alkylresten, insbesondere linearer Dioctylether; Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 100 bis 300°C, insbesondere 140 bis 280°C, z. B. aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 145 bis 200°C, Isoparaffine mit einem Siedebereich von 200 bis 260°C; etherische Öle, insbesondere Limonen und das aus Kiefernurzeln und -stubben extrahierte Pine Oil; und auch Mischungen dieser Hydrophobkomponenten, insbesondere Mischungen von zwei oder drei der genannten Hydrophobkomponenten. Bevorzugte Gemische von Hydrophobkomponenten sind Gemische von verschiedenen Dialkylethern, von Dialkylethern und Kohlenwasserstoffen, von Dialkylethern und etherischen Ölen, von Kohlenwasserstoffen und etherischen Ölen, von Dialkylethern und Kohlenwasserstoffen und etherischen Ölen und von diesen Gemischen. Die Zusammensetzungen können Hydrophobkomponenten in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 14 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, noch stärker bevorzugt 0,8 bis 7 Gew.-% enthalten.

[0123] Sofern die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mehrphasig formuliert werden, können sie ein oder mehrere Phasentrennhilfsmittel enthalten. Geeignete Phasentrennhilfsmittel sind neben der Citronensäure bzw. den Citraten beispielsweise die Alkalimetall- und Erdalkalimetallhalogenide, insbesondere -chloride, und -sulfate sowie -nitrate, insbesondere Natrium- und Kaliumchlorid und -sulfat, sowie Ammoniumchlorid und -sulfat bzw. deren Mischungen.

[0124] Solche Salze unterstützen als - die Ionenstärke erhöhende - starke Elektrolyte die Phasentrennung durch den Salzeffekt. Hierbei hat sich Natriumchlorid als besonders wirksam erwiesen, während Natriumsulfat und insbesondere Magnesiumsulfat weniger phasentrennend wirken. Die Zusammensetzungen können Phasentrennhilfsmittel in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, stärker bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, noch stärker bevorzugt 5 bis 12 Gew.-% enthalten.

[0125] Zur Einstellung der Viskosität kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung ein oder mehrere Verdickungsmittel, bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,05 bis 2,5 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-%, enthalten.

[0126] Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise organische natürliche Verdickungsmittel (Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein), organische abgewandelte Naturstoffe (Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose und dergleichen, Kernmehlether), organische vollsynthetische Verdickungsmittel (Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide) und anorganisch Verdickungsmittel (Polykieselsäuren, Tonmineralien wie Montmorillonite, Zeolithe, Kieselsäuren).

[0127] Zu den Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen zählen beispielsweise die hochmolekulare mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Pentaerythrit oder Propylen, vernetzten Homopolymere der Acrylsäure (INCI Bezeichnung gemäß International Dictionary of Cosmetic Ingredients der The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA): Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden. Solche Polyacrylsäuren sind u. a. von der Fa. BF Goodrich unter dem Handelsnamen Carbopol® erhältlich, z. B. Carbopol® 940 (Molekulargewicht ca. 4.000.000 g/mol), Carbopol® 941 (Molekulargewicht ca. 1.250.000 g/mol) oder Carbopol® 934 (Molekulargewicht ca. 3.000.000 g/mol). Weiterhin fallen darunter folgende Acrylsäure-Copolymere: (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, bevorzugt mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS-Bezeichnung gemäß Chemical Abstracts Service: 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25852-37-3) gehören und die beispielsweise von der Fa. Rohm & Haas unter den Handelsnamen Aculyn® und Acusol® erhältlich sind, z. B. die anionischen nichtassoziativen Polymere Aculyn® 33 (vernetzt), Acusol® 810 und Acusol® 830 (CAS 25852-37-3); (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäurecopolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von C10-30-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, bevorzugt mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören und die beispielsweise von der Fa. BF Goodrich unter dem Handelsnamen Carbopol® erhältlich sind, z. B. das hydrophobierte Carbopol® ETD 2623 und Carbopol® 1382 (INCI Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie Carbopol® AQUA 30 (früher Carbopol® EX 473). Neben der verdickenden Wirkung können diese Zusammensetzungen in Waschmitteln weitere Effekte, wie z. B. Vergrauungsschutz, aufweisen.

[0128] In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, die als Verdickungsmittel geeignet sind, ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von >100.000 g/mol, bevorzugt von >500.000 g/mol auf.

[0129] Bevorzugte Verdickungsmittel sind die Polysaccharide und Heteropolysaccharide, insbesondere die Polysac-

charidgummen, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guaran, Tragacant, Gellan, Ramsan, Dextran oder Xanthan und ihre Derivate, z. B. propoxyliertes Guar, sowie ihre Mischungen. Andere Polysaccharidverdicker, wie Stärken oder Cellulosederivate, können alternativ, bevorzugt aber zusätzlich zu einem Polysaccharidgummi eingesetzt werden, beispielsweise Stärken verschiedensten Ursprungs und Stärkederivate, z. B. Hydroxyethylstärke, Stärkephosphatester oder Stärkeacetate, oder Carboxymethylcellulose bzw. ihr Natriumsalz, Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxypropyl-methyl- oder Hydroxyethyl-methyl-cellulose oder Celluloseacetat.

[0130] Als Verdickungsmittel geeignete Polysaccharide und Heteropolysaccharide weisen bevorzugt ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von > 1.500 g/mol auf, stärker bevorzugt von > 5.000 g/mol, noch stärker bevorzugt von > 50.000 g/mol. Im Allgemeinen ist ihr gewichtsmittleres Molekulargewicht < 250.000 g/mol.

[0131] Ein besonders bevorzugtes Polymer ist das mikrobielle anionische Heteropolysaccharid Xanthan Gum, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von 2 bis 15×10^6 produziert wird und beispielsweise von der Fa. Kelco unter dem Handelsnamen Keltrol® erhältlich ist, z. B. als cremefarbenes Pulver Keltrol® T (Transparent) oder als weißes Granulat Keltrol® RD (Readily Dispersable).

[0132] In einer bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen flüssigen, wässrigen Zusammensetzungen einphasig. Diese Phase kann jedoch wasserlösliche organische Lösungsmittel, wie beispielsweise Alkohole, enthalten.

[0133] Weiter bevorzugt kann ein unlöslicher Feststoffbestandteil auch als eigene, feste Phase in einphasigen Zusammensetzungen vorliegen. Beim Aufschütteln derartiger erfindungsgemäßer Zusammensetzungen bildet sich temporär eine Emulsion der flüssigen Phasen, welche die feste Phase in sich dispergiert.

[0134] Mehrphasige Formulierungen sind im Rahmen dieser Erfindung nicht bevorzugt, sind jedoch nicht ausgeschlossen.

[0135] Der Begriff "flüssig" bezeichnet bevorzugt eine bei Raumtemperatur (ca. 20°C) und Umgebungsdruck (ca. 1 bar auf Meereshöhe) fließfähige Zusammensetzung. Unter den Begriff "flüssige, wässrige Zusammensetzung" können auch gelförmige und pastöse Zusammensetzungen fallen.

[0136] Die Viskosität der flüssigen Phase(n) beträgt bei 20°C bevorzugt 5 bis 100.000 mPa·s, stärker bevorzugt 10 bis 5000 mPa·s, noch stärker bevorzugt 10 bis 200 mPa·s, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter der Fa. Brookfield vom Typ LVT oder LVDV-II+ mit Small Sample Adapter bei einer Drehzahl von 30 min^{-1} , wobei die als Messkörper verwendete Spindel nach Brookfield so zu wählen ist, dass das Drehmoment in einem günstigen Bereich liegt und der Messbereich nicht überschritten wird. In diesem Rahmen wird Spindel 31 bevorzugt und - falls bei Viskositäten oberhalb von etwa 240 mPa·s erforderlich - bevorzugt auf Spindel 25 zurückgegriffen.

[0137] Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt sowohl in konzentrierter Form wie auch in verdünnter Anwendungslösung 2 bis 10, bevorzugt 4 bis 8, stärker bevorzugt 5 bis 7. Insbesondere geeignet ist ein pH-Wert von etwa 6 bis 6,5.

[0138] Entsprechende pH-Werte im bevorzugten Bereich von 5 bis 7 entsprechen näherungsweise dem natürlichen pH-Wert menschlicher Haut, so dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hautverträglich sind und insbesondere Hautirritationen infolge basischer pH- Werte vermieden werden.

[0139] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die flüssigen, wässrigen Zusammensetzungen neutral bis schwach sauer eingestellt, mit einem pH-Wert von 2 bis 7, stärker bevorzugt 3 bis 7, noch stärker bevorzugt 3,5 bis 7, noch stärker bevorzugt 4 bis 6,5, noch stärker bevorzugt 5 bis 6, insbesondere 5 bis 6, beispielsweise 5,5, 6 oder 6,5. Zur Einstellung eines solchen pH- Wertes können den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Säuren zugesetzt werden. Geeignet sind anorganische Säuren, beispielsweise die Mineralsäuren, z. B. Salzsäure, und organische Säuren, beispielsweise gesättigte oder ungesättigte C_1 - C_6 -Mono-,Di- sowie Tri-Carbonsäuren und - Hydroxycarbonsäuren mit einer oder mehreren Hydroxygruppen wie beispielsweise Zitronensäure, Maleinsäure, Ameisensäure und Essigsäure, Aminoschwefelsäure, C_6 - C_{22} -Fettsäuren und anionaktive Sulfonsäuren, sowie deren Mischungen, z. B. das mit dem Handelsnamen Sokalari®DCS von der Firma BASF erhältliche Bernsteinsäure-Glutarsäure-Adipinsäure-Gemisch. Besonders bevorzugte Säuren sind Zitronensäure, stärker bevorzugt eingesetzt in Form ihres Monohydrats Zitronensäure $\times 1\text{ H}_2\text{O}$, und die anionaktiven Sulfonsäuren, sowie Kombinationen von Zitronensäure mit einer oder mehreren anionaktiven Sulfonsäuren, insbesondere mit Alkylarinsulfonsäuren. Die Zitronensäure vereint in sich in vorteilhafter Weise Säure-Phasentrennhilfsmittel- und Buildereigenschaften, während die anionaktiven Sulfonsäuren zugleich als Säure und anionisches Tensid wirken.

[0140] Gegebenenfalls können zusätzlich ein oder mehrere Alkalien eingesetzt werden, beispielsweise Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumhydroxide sowie -carbonate und Ammoniak bzw. Amine, bevorzugt Natrium- und Kaliumhydroxid sowie Alkanolamine, wobei Monoethanolamin besonders bevorzugt ist.

[0141] Da beispielsweise während des Wasch- oder Reinigungsvorgangs oft pH-Wert verändernde Substanzen in größerer Menge in die Wasch- oder Reinigungsflotte eingetragen werden, ist es bevorzugt zur Stabilisierung bzw. Pufferung des pH-Wertes der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in der Anwendungsverdünnung entsprechende Puffersubstanzen hinzuzufügen, beispielsweise Acetate, Hydrogenphosphate, Hydrogensulfate, Soda oder Alkalimetallbicharbonate. Besonders geeignete Puffersysteme sind Kaliumhydrogenphthalat/Natriumhydroxid, Kaliumdihydrogen-

phosphat/Natriumhydroxid und dergleichen.

[0142] Weiter ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Wasch- oder Reinigungsmittel beansprucht, das die erfindungsgemäße flüssige, wässrige Zusammensetzung umfasst oder daraus besteht.

[0143] Besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel ein Waschmittel.

[0144] Ferner wird die Verwendung der erfindungsgemäßen flüssigen, wässrigen Zusammensetzung als Wasch- oder Reinigungsmittel, zur verbesserten Fleckenentfernung beansprucht, insbesondere verglichen mit Mitteln mit identischen Komponenten, jedoch ohne Kohlenhydrate oder Derivaten davon, bevorzugt zur Erhöhung des Weißgrades eines Textils, verglichen mit Mitteln ohne Kohlenhydrate oder Derivaten davon, insbesondere in einem Waschprozess.

[0145] Bevorzugt wird die erfindungsgemäße flüssige, wässrige Zusammensetzung als Waschmittel verwendet, insbesondere zur verbesserten Fleckenentfernung, verglichen mit Mitteln mit identischen Komponenten, jedoch ohne Kohlenhydrate oder Derivaten davon.

[0146] Besonders bevorzugt wird die erfindungsgemäße flüssige, wässrige Zusammensetzung als Waschmittel zur Erhöhung des Weißgrades eines Textils, verglichen mit Mitteln mit identischen Komponenten, jedoch ohne Kohlenhydrate oder Derivaten davon, verwendet.

[0147] Die Erfindung betrifft ferner auch die Verwendung von mindestens einem Kohlenhydrat oder einem Derivat davon als Fleckenentferner, wobei das Kohlenhydrat eine Säurezahl von <10 mg KOH/g aufweist und bei dem das Kohlenhydratgrundgerüst eine molekulare Masse von 140 bis 540 g/mol aufweist.

[0148] Alle hierin im Kontext mit den flüssigen, wässrigen Zusammensetzungen als solche beschriebenen Aspekte sind ebenso auf die beschriebenen Wasch- und Reinigungsmittel und auf die Verwendungen übertragbar.

Beispiele

Beispiel 1: Versuch zur verbesserten Reinigungsleistung durch on top Dosierung von 0,7 Gew.-% Disaccharid in Abwesenheit von 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (HEDP)

[0149] Es wurde ein Waschversuch bei 40 °C und mit 18° dH als Sechsfachbestimmung durchgeführt. Für die Waschversuche wurde ein Flüssigwaschmittel (FWM) verwendet, das mit 50 mL dosiert wurde. Die Leistung des FWM ohne Disaccharid wurde mit der Leistung des FWM, welchem 0,7 Gew.-% des Disaccharids zugesetzt wurde, verglichen.

[0150] Der Begriff "on top Dosierung" bezieht sich hier auf ein FWM, welchem das Disaccharid vor dem Waschprozess zugegeben wurde.

[0151] Die Auswertung erfolgte über Farbabstandsmessung gemäß der L*a*b*-Werte und die daraus berechneten Y-Werte dienten als Maß für die Helligkeit. Die Differenz von Y (nach dem Waschen) - Y (vor dem Waschen) für die unten genannten Flecken, ergab dY-Werte. Die ΔY -Werte der untenstehenden Tabelle sind als Differenz zwischen den dY-Werten der Ergebnisse von FWM mit und ohne Disaccharid für einen bestimmten Flecktyp definiert.

Tabelle 1

Flecktyp	ΔY ((dY FWM mit 0,7 Gew.-% Disaccharid) - (dY FWM ohne Disaccharid))*
Tee	0,6
Rote Beete	0,6
Kaffee	1,2
Black Currant Juice	0,7
Curry	0,4
Rotwein	1,6
* Sowohl dem FWM mit Disaccharid, als auch dem FWM ohne Disaccharid wurde keine Disphosphonsäure zugesetzt.	

[0152] Die dY-Werte bei Zusatz der erfindungsgemäßen Substanz sind größer, als mit dem reinen FWM, was einem höheren Weißgrad und somit einer verbesserten Fleckentfernung entspricht. Dieses Ergebnis zeigt sich in den positiven ΔY -Werten der Tabelle.

Beispiel 2: Versuch zur verbesserten Reinigungsleistung durch on top Dosierung von 1 % Disaccharid in Anwesenheit von 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (HEDP)

[0153] Es wurde ein Waschversuch bei 40 °C und mit 18° dH als Sechsfachbestimmung durchgeführt.

Für die Waschversuche wurde ein Flüssigwaschmittel (FWM) verwendet, das mit 50 mL dosiert wurde. Die Leistung des FWM mit Diphosphonsäure, aber ohne Disaccharid wurde mit der Leistung des FWM mit Diphosphonsäure, dem 1,0 Gew.-% des Disaccharids zugesetzt wurden, verglichen.

[0154] Der Begriff "on top Dosierung" bezieht sich hier auf ein FWM, welchem das Disaccharid und die Diphosphonsäure vor dem Waschprozess zugegeben wurde.

[0155] Die Auswertung erfolgte über Farbabstandsmessung gemäß der $L^*a^*b^*$ -Werte und die daraus berechneten Y-Werte dienten als Maß für die Helligkeit. Die Differenz von Y (nach dem Waschen) - Y (vor dem Waschen) für die unten genannten Flecken, ergab dY-Werte. Die ΔY -Werte der untenstehenden Tabelle sind als Differenz zwischen den dY-Werten der Ergebnisse von FWM mit und ohne Disaccharid für einen bestimmten Flecktyp definiert.

Tabelle 2

Flecktyp	ΔY ((dY FWM mit Diphosphonsäure mit 1,0 Gew.-% Disaccharid) - (dY FWM mit Diphosphonsäure ohne Disaccharid))
Heidelbeersaft	1,4
Blut	2,9
Tee	1,5
Bratenfett	1

[0156] Die dY-Werte bei Zusatz der erfindungsgemäßen Substanz sind größer, als mit dem reinen FWM, was einem höheren Weißgrad und somit einer verbesserten Fleckentfernung entspricht. Dieses Ergebnis zeigt sich in den positiven ΔY -Werten der Tabelle.

Beispiel 3: Versuch zur verbesserten Reinigungsleistung durch on top Dosierung von 2 % Disaccharid in Anwesenheit von 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (HEDP)

[0157] Es wurde ein Waschversuch bei 40 °C und mit 18° dH als Sechsfachbestimmung durchgeführt.

Für die Waschversuche wurde ein Flüssigwaschmittel (FWM) verwendet, das mit 50 mL dosiert wurde. Die Leistung des FWM mit Diphosphonsäure, aber ohne Disaccharid wurde mit der Leistung des FWM mit Diphosphonsäure, dem 2,0 Gew.-% des Disaccharids zugesetzt wurden, verglichen.

[0158] Der Begriff "on top Dosierung" bezieht sich hier auf ein FWM, welchem das Disaccharid und die Diphosphonsäure vor dem Waschprozess zugegeben wurde.

[0159] Die Auswertung erfolgte über Farbabstandsmessung gemäß der $L^*a^*b^*$ -Werte und die daraus berechneten Y-Werte dienten als Maß für die Helligkeit. Die Differenz von Y (nach dem Waschen) - Y (vor dem Waschen) für die unten genannten Flecken, ergab dY-Werte. Die ΔY -Werte der untenstehenden Tabelle sind als Differenz zwischen den dY-Werten der Ergebnisse von FWM mit und ohne Disaccharid für einen bestimmten Flecktyp definiert.

Tabelle 3

Flecktyp	ΔY ((dY FWM mit Diphosphonsäure mit 2,0 Gew.-% Disaccharid) - (dY FWM mit Diphosphonsäure ohne Disaccharid))
Heidelbeersaft	1,6
Bratenfett	1,4

[0160] Die dY-Werte bei Zusatz der erfindungsgemäßen Substanz sind größer, als mit dem reinen FWM, was einem höheren Weißgrad und somit einer verbesserten Fleckentfernung entspricht. Dieses Ergebnis zeigt sich in den positiven ΔY -Werten der Tabelle.

Patentansprüche

1. Flüssige, wässrige Zusammensetzung, die

a) mindestens ein Kohlenhydrat oder ein Derivat davon, das eine Säurezahl von <10 mg KOH/g aufweist und bei dem das Kohlenhydratgrundgerüst eine molekulare Masse von 140 bis 540 g/mol aufweist;

- b) mindestens ein Tensid;
- c) optional mindestens einen Komplexbildner;
- d) optional mindestens ein Polymer;
- e) optional mindestens ein Enzym; und
- f) optional mindestens einen Hilfsstoff umfasst oder daraus besteht.

2. Flüssige, wässrige Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das mindestens eine Kohlenhydrat oder ein Derivat davon ein Mono-, Di-, oder Trisaccharid oder ein Derivat davon ist; bevorzugt ein Monosaccharid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Allose, Altrose, Gulose, Idose, Talose, Glukose, Mannose, Rhamnose, Galaktose, Ribose, Arabinose, Lyxose, Xylose oder einem Derivat davon, und/oder ein Disaccharid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Maltose, Laktose, Cellobiose, Gentiobiose, Isomaltose, Isomaltulose, Laktulose, Laminaribiose, Maltulose, Melibiose, Neohesperidose, Neotrehalose, Nigerose, Rutinose, Sambubiose, Sophorose, Trehalose, Saccharose oder einem Derivat davon, und/oder ein Trisaccharid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fucosidolactose, Gentianose, Isokestose, Kestose, Manninotriose, Melezitose, Neokestose, Panose, Umbelliferose, Raffinose, Maltotriose oder einem Derivat davon; stärker bevorzugt ein Monosaccharid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glukose, Mannose, Galaktose, Xylose oder einem Derivat davon, und/oder ein Disaccharid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Maltose, Saccharose oder einem Derivat davon, und/oder ein Trisaccharid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Raffinose, Maltotriose oder einem Derivat davon; am stärksten bevorzugt ein Disaccharid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Maltose, Saccharose oder einem Derivat davon, insbesondere Maltose oder Saccharose.
3. Flüssige, wässrige Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das mindestens eine Kohlenhydrat oder ein Derivat davon eine Säurezahl von <5 mg KOH/g, bevorzugt von <2 mg KOH/g und stärker bevorzugt von <1 mg KOH/g aufweist.
4. Flüssige, wässrige Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Kohlenhydratgrundgerüst eine molekulare Masse von 150 bis 520 g/mol, bevorzugt von 180 bis 510 g/mol, stärker bevorzugt von <450 g/mol, noch stärker bevorzugt von <400 g/mol, noch stärker bevorzugt von <380 g/mol und am stärksten bevorzugt von <360 g/mol aufweist.
5. Flüssige, wässrige Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das mindestens eine Kohlenhydrat oder ein Derivat davon in einer Menge von 0,01 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 30 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,5 bis 20 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 0,55 bis 15 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 0,6 bis 10 Gew.-%, am stärksten bevorzugt von 0,65 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen, wässrigen Zusammensetzung, enthalten ist.
6. Flüssige, wässrige Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das mindestens eine Tensid ein anionisches Tensid, bevorzugt ein lineares oder verzweigtes, sekundäres Alkylsulfonat, umfasst; und/oder in einer Menge von 0,01 bis 45 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 30 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen, wässrigen Zusammensetzung, enthalten ist.
7. Flüssige, wässrige Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das mindestens eine Tensid ein nichtionisches Tensid, bevorzugt ein nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Alkylsulfate und Alkylethersulfate, umfasst; und/oder in einer Menge von 0,01 bis 45 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 30 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen, wässrigen Zusammensetzung, enthalten ist.
8. Flüssige, wässrige Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der mindestens eine Komplexbildner eine Phosphonsäure, ein Derivat davon oder ein Salz davon umfasst, wobei der Komplexbildner bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (HEDP), Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP), Hexamethyldiamin(tetramethylenphosphonsäure), 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC), Bis(hexamethylen)triamin(pentamethylenphosphonsäure), Phosphorsäure oder einem geeigneten Salz davon, wobei der Komplexbildner bevorzugt eine Diphosphonsäure, ein Derivat davon oder ein Salz davon ist, stärker bevorzugt 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) (HEDP) oder ein Salz davon.
9. Flüssige, wässrige Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der mindestens eine Komplex-

bildner in einer Menge von 0,01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 30 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen, wässrigen Zusammensetzung, enthalten ist.

- 5 10. Flüssige, wässrige Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das mindestens eine Polymer in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 20 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-%, noch stärker bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen, wässrigen Zusammensetzung, enthalten ist.
- 10 11. Flüssige, wässrige Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das mindestens eine Enzym ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Amylasen, Proteasen, Peroxidasen und Lipasen; und/oder in einer Menge von 0,00001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,0001 bis 1 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,01 bis 0,4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen, wässrigen Zusammensetzung, enthalten ist.
- 15 12. Flüssige, wässrige Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 und 9 bis 11, wobei die flüssige Zusammensetzung im Wesentlichen frei von Komplexbildnern ist, welche auf einer Phosphonsäure, einem Derivat davon oder einem geeigneten Salz davon basieren.
- 20 13. Wasch- oder Reinigungsmittel, das eine flüssigen, wässrige Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 umfasst oder daraus besteht.
- 25 14. Verwendung einer flüssigen, wässrigen Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 als Wasch- oder Reinigungsmittel zur verbesserten Fleckenentfernung, bevorzugt verglichen mit Mitteln mit identischen Komponenten, jedoch ohne Kohlenhydrate oder Derivaten davon, bevorzugt zur Erhöhung des Weißgrades eines Textils, verglichen mit Mitteln mit identischen Komponenten, jedoch ohne Kohlenhydrate oder Derivaten davon, insbesondere in einem Waschprozess.
- 30 15. Verwendung von mindestens einem Kohlenhydrat oder einem Derivat davon als Fleckenentferner, wobei das Kohlenhydrat eine Säurezahl von <10 mg KOH/g aufweist und bei dem das Kohlenhydratgrundgerüst eine molekulare Masse von 140 bis 540 g/mol aufweist.

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 19 21 2014

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 5 474 710 A (OFOSU-ASANTA KOFI [US] ET AL) 12. Dezember 1995 (1995-12-12) * Spalte 8, Zeile 62 - Spalte 9, Zeile 10; Beispiele IB, C, II, III *	1-7,12,13	INV. C11D3/22 ADD. C11D3/36
X	JP H10 72598 A (LION CORP) 17. März 1998 (1998-03-17) * Absätze [0014], [0017] - [0025] *	1-11,13	
X	DE 10 2016 122620 A1 (DRAEXLMAIER LISA GMBH [DE]) 24. Mai 2018 (2018-05-24) * Ansprüche 1-15 *	1-7,10,12	
A	DE 101 06 712 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 5. September 2002 (2002-09-05) * Ansprüche 1-4; Beispiele *	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 22. April 2020	Prüfer Grittern, Albert
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

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

EP 19 21 2014

5 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.

22-04-2020

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	US 5474710	A	12-12-1995	AT 159283 T	15-11-1997
				AU 7483294 A	21-03-1995
15				CN 1131969 A	25-09-1996
				DE 69406299 D1	20-11-1997
				EP 0715649 A1	12-06-1996
				ES 2108485 T3	16-12-1997
				JP H09501971 A	25-02-1997
				US 5474710 A	12-12-1995
20				WO 9506103 A1	02-03-1995

	JP H1072598	A	17-03-1998	KEINE	

	DE 102016122620	A1	24-05-2018	CN 108084939 A	29-05-2018
25				DE 102016122620 A1	24-05-2018

	DE 10106712	A1	05-09-2002	KEINE	

30					
35					
40					
45					
50					
55					

EPO FORM P0461

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0814088 B1 [0006]
- WO 2012098522 A2 [0007]
- US 3234258 A [0050]
- US 5075041 A [0050]
- US 5529724 A [0050]
- US H1665 H [0050]
- EP 522556 A [0112]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- CHEMICAL ABSTRACTS, 25035-69-2 [0127]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 25852-37-3 [0127]