

(19)



(11)

EP 3 472 290 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
03.05.2023 Patentblatt 2023/18

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C11D 1/83 ^(2006.01) **C11D 1/86** ^(2006.01)
C11D 1/94 ^(2006.01) **C11D 3/00** ^(2006.01)
C11D 3/37 ^(2006.01) **C11D 10/04** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **17730138.9**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C11D 1/83; C11D 1/86; C11D 1/94; C11D 3/0021;
C11D 3/0036; C11D 3/3715; C11D 3/3765;
C11D 3/3773; C11D 10/04; C11D 1/22; C11D 1/29;
C11D 1/525; C11D 1/662; C11D 1/72; C11D 1/75;

(22) Anmeldetag: **14.06.2017**

(Forts.)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2017/064518

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2017/216216 (21.12.2017 Gazette 2017/51)

(54) **KONZENTRIERTE ISOTROPE FLÜSSIGWASCHMITTEL ENTHALTEND POLYMERE**
CONCENTRATED ISOTROPIC LIQUID DETERGENTS CONTAINING POLYMERS
DÉTERGENTS À LESSIVE LIQUIDES ISOTROPES CONCENTRÉS CONTENANT DE POLYMÈRES

(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

- **BASTIGKEIT, Thorsten**
42279 Wuppertal (DE)
- **PEGELOW, Ulrich**
40597 Düsseldorf (DE)
- **SCHÜMANN, Sabine**
41470 Neuss (DE)
- **PLUSZYNSKI, Simon**
40597 Düsseldorf (DE)

(30) Priorität: **16.06.2016 DE 102016210743**
31.05.2017 DE 102017209213

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.04.2019 Patentblatt 2019/17

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2009/153184 WO-A1-2013/092049
WO-A1-2013/092052 DE-A1- 2 527 793
DE-A1- 10 153 183 DE-A1-102005 015 328

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

(72) Erfinder:
• **KLEMMER, Anna**
40597 Düsseldorf (DE)
• **SCHMIEDEL, Peter**
40591 Düsseldorf (DE)

EP 3 472 290 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC): (Forts.)
C11D 1/90

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Anmeldung richtet sich auf hochkonzentrierte isotrope Flüssigwaschmittel mit Tensidgehalten von 30 Gew.-% und mehr, die zusätzlich organische, nicht-tensidische Bestandteile enthalten und eine optimierte Produktstabilität aufweisen, die durch ein speziell angepasstes Tensidsystem ermöglicht wird. Ebenfalls erfasst werden Verfahren zum Waschen von Textilien mit Hilfe der beschriebenen Waschmittel und deren Verwendung.

[0002] Flüssigwaschmittel sind im Stand der Technik bekannt und sind in den letzten Jahren bei den Verbrauchern immer beliebter geworden, da sie eine Reihe von Vorteilen gegenüber festen Waschmitteln bieten. Diese schließen unter anderem die einfachere Dosierung, Zugabe und Auflösung in der Waschlösung ein. Zusätzlich werden sie als sicherer und weniger aggressiv gegenüber den Textilien und der Umwelt wahrgenommen. Insbesondere für das Waschen farbiger Textilien haben sie seit der Markteinführung mehr und mehr an Popularität gewonnen.

[0003] Im Markt besteht ein allgemeiner Trend zu höherkonzentrierten Flüssigwaschmitteln, da diese mit geringerem Ressourceneinsatz einhergehen, was insbesondere durch ein geringeres Transportgewicht und verringerte Flaschengröße bedingt wird. Außerdem werden solche hochkonzentrierten Mittel von den Verbrauchern bevorzugt, da sie geringe Lagerflächen in den Haushalten beanspruchen. Flüssigwaschmittel mit hoher Tensidkonzentration sind unter anderem aus WO2013092049, WO2013092052, DE10153183, DE102005015328 und DE2527793 bekannt.

[0004] Obwohl solche Mittel im Hinblick auf die Handhabung und die Verbraucherakzeptanz vorteilhaft sind, leiden die bekannten Mittel an Nachteilen im Hinblick auf ihre Stabilität, insbesondere bei längeren Lagerungszeiten. Diese Nachteile werden durch den Trend hin zu höherkonzentrierten Produkten weiter verstärkt. Für hochkonzentrierte Flüssigwaschmittel besteht die Herausforderung darin, mehr der erforderlichen Leistungsträger (u.a. Tenside, Polymere, Enzyme, Komplexbildner, Parfüm, optische Aufheller) in einem geringeren Flüssigkeitsvolumen unterzubringen.

[0005] Um aus Verbrauchersicht eine gute Waschleistung zu erreichen, werden in modernen Flüssigwaschmitteln in zunehmendem Maße polymere Bestandteile eingesetzt. Häufig handelt es sich dabei um im Wesentlichen nichtionische oder anionische Polymere unterschiedlicher Funktionalität. Wichtige Gruppen sind die sogenannten Soil Release Polymere (schmutzfreisetzungsfördernde Polymere), die Farbübertragungsinhibitoren (dye transfer inhibitors; DTIs), Antiredepositionsmittel und polymere Dispersionsmittel. Eine besondere Herausforderung ist es dabei, eine stabile Einformulierung der Polymere sicherzustellen, da die Kompatibilität der polymeren Inhaltsstoffe einer Flüssigrezeptur mit steigender Tensidkonzentration abnimmt. Als Folge treten Trübungen, Sedimentationen oder auch Phasentrennungen auf. Diese beeinträchtigen nicht nur das ästhetische Erscheinungsbild der Rezeptur, sondern beeinflussen auch die Waschleistung nachteilig.

[0006] Es besteht daher Bedarf an verbesserten hochkonzentrierten Flüssigwaschmittelformulierungen, die im Hinblick auf die genannten Probleme verbesserte Eigenschaften aufweisen, d.h. insbesondere erlauben, größere Mengen an polymeren Bestandteilen stabil einzuformulieren.

[0007] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass sich die oben erwähnten Nachteile hochkonzentrierter Flüssigwaschmittel, d.h. von Waschmitteln mit Tensidgehalten von 30 Gew.-% oder mehr, überwinden lassen, indem eine spezielle Tensidkombination verwendet wird, die die stabile Einformulierung von polymeren Bestandteilen, die die Stabilität der Formulierung negativ beeinflussen, in Mengen von 1,0 Gew.-% oder mehr erlaubt.

[0008] In einem ersten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung daher ein isotropes Flüssigwaschmittel mit einer Gesamttensidkonzentration von mindestens 30 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 70 Gew.-%, noch bevorzugter 35 bis 60 Gew.-%, umfassend, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels,

(A) mindestens 20 Gew.-%, mindestens eines anionischen Tensids A,

(B) mindestens 5 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids N mit einem HLB-Wert nach Griffin ≤ 12 ;

(C) mindestens 2 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, amphoteren oder zwitterionischen Tensids N1, welches, wenn es ein nichtionisches Tensid ist, einen HLB-Wert nach Griffin > 12 oder, wenn es ein amphoterer oder zwitterionischer Tensid ist, einen HLB-Wert nach Davies > 5 aufweist, wobei das Gewichtsverhältnis von N1 zu N ≤ 1 ist; und

(D) mindestens 1 Gew.-% mindestens einer polymeren Verbindung P, ausgewählt aus schmutzfreisetzungsfördernden Polymeren (SRP; Soil-Release Polymeren), Farbübertragungsinhibitoren (DTI) und Antiredepositionsmitteln, insbesondere einem SRP und optional einem DTI..

[0009] In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittels zum Waschen von Textilien.

[0010] In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Reinigung von Textilien, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein erfindungsgemäßes Flüssigwaschmittel verwendet wird.

[0011] 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. Alle Prozentangaben sind, sofern nicht anders angegeben, Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Mittel/Zusammensetzung. Numerische Bereiche, die in dem Format "von x bis y" angegeben sind, schließen die genannten Werte ein. Wenn mehrere bevorzugte numerische Bereiche in diesem Format angegeben sind, ist es selbstverständlich, dass alle Bereiche, die durch die Kombination der verschiedenen Endpunkte entstehen, ebenfalls erfasst werden.

[0012] "Mindestens ein", wie hierin verwendet, bezieht sich auf 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Im Zusammenhang mit Bestandteilen der hierin beschriebenen Zusammensetzungen bezieht sich diese Angabe nicht auf die absolute Menge an Molekülen sondern auf die Art des Bestandteils. "Mindestens ein anionisches Tensid" bedeutet daher beispielsweise ein oder mehrere verschiedene anionische Tenside, d.h. eine oder mehrere verschiedene Arten von anionischen Tensiden. Zusammen mit Mengenangaben beziehen sich die Mengenangaben auf die Gesamtmenge der entsprechend bezeichneten Art von Bestandteil.

[0013] "Etwa", "ca." oder "ungefähr", wie hierin in Bezug auf einen Zahlenwert verwendet, beziehen sich auf den entsprechenden Zahlenwert $\pm 10\%$, vorzugsweise $\pm 5\%$.

[0014] "Isotrop", wie hierin in Bezug auf die beschriebenen Mittel verwendet, bezieht sich auf optisch isotrope Mittel, d.h. Mittel, die bei Betrachtung mit bloßem Auge homogen und einphasig erscheinen.

[0015] Die hierin beschriebenen Waschmittel können Waschmittel für Textilien oder Naturfasern sein. Zu den Waschmitteln im Rahmen der Erfindung zählen ferner Waschlösungsmittel, die bei der manuellen oder maschinellen Textilwäsche zum eigentlichen Waschmittel zudosiert werden, um eine weitere Wirkung zu erzielen oder um eine Wirkung zu verstärken. Ferner zählen zu Waschmitteln im Rahmen der Erfindung auch Textilvor- und Nachbehandlungsmittel, also solche Mittel, mit denen das Wäschestück vor der eigentlichen Wäsche in Kontakt gebracht wird, beispielsweise zum Anlösen hartnäckiger Verschmutzungen, und auch solche Mittel, die in einem der eigentlichen Textilwäsche nachgeschalteten Schritt dem Waschgut weitere wünschenswerte Eigenschaften wie angenehmen Griff, Knitterfreiheit oder geringe statische Aufladung verleihen. Zu letztgenannten Mittel werden u.a. die Weichspüler gerechnet. In bevorzugten Ausführungsformen handelt es sich aber um ein Textilwaschmittel.

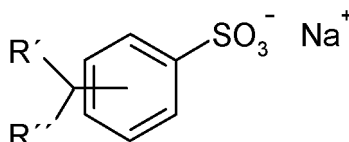
[0016] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung haben die Flüssigwaschmittel einen Gesamttensidgehalt von 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 35-60 Gew.-%. "Gesamttensidgehalt" bezieht sich auf die Summe aller eingesetzten Verbindungen mit tensidischen Eigenschaften, d.h. insbesondere die Summe der Mengen der Tenside A, N und N1. Eventuell vorhandene Seifen werden ebenfalls als unter den Begriff "Aniontenside" fallend betrachtet und beim Gesamttensidgehalt berücksichtigt.

[0017] Als "Seifen", wie hierin verwendet, werden die wasserlöslichen Metall-, Ammonium- oder Alkanolammoniumsalze, insbesondere die Natrium- oder Kaliumsalze, der gesättigten und ungesättigten höheren Fettsäuren, der Harzsäuren des Kolophoniums (gelbe Harzseifen) und der Naphthensäuren, die als feste oder halbfeste Gemische in der Hauptsache für Wasch- und Reinigungszwecke verwendet werden, bezeichnet.

[0018] In bevorzugten Ausführungsformen enthalten die hierin beschriebenen Flüssigwaschmittel über die Tensidmischung hinaus keine weiteren Tenside, d.h. der Gesamttensidgehalt entspricht der Menge an Tensidmischung.

[0019] Als anionische Tenside A kommen insbesondere solche vom Sulfonat-Typ und dabei vorzugsweise Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus Monoolefinen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

[0020] Alkylbenzolsulfonate sind vorzugsweise ausgewählt aus linearen oder verzweigten Alkylbenzolsulfonaten der Formel



in der R' und R'' unabhängig Wasserstoff oder Alkyl sind und zusammen 9 bis 19, vorzugsweise 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 13 Kohlenstoffatome enthalten. Ein ganz besonders bevorzugter Vertreter ist Natriumdodecylbenzylsulfonat.

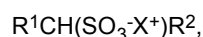
[0021] Als Alk(en)ylsulfate werden die Salze der Schwefelsäurehalbestere der Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoff-

EP 3 472 290 B1

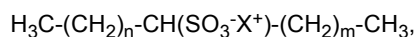
atomen, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der Oxo-Alkohole mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Aus waschtechnischem Interesse sind die Alkylsulfate mit 12 bis 16 Kohlenstoffatomen und Alkylsulfate mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen sowie Alkylsulfate mit 14 und 15 Kohlenstoffatomen bevorzugt.

[0022] Besonders geeignet sind ferner die sekundären Alkansulfonate. "Sekundär", wie hierin verwendet, bezieht sich auf die allgemein bekannte, chemische Bedeutung dieses Begriffs, und zeigt an, dass das Kohlenstoffatom, an das die Sulfonat-Gruppe kovalent gebunden ist, weiterhin zwei kovalente Bindungen zu zwei organischen (alkylischen) Resten, d.h. Kohlenstoffatomen, und eine kovalente Bindung zu einem Wasserstoffatom aufweist. Gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, bilden die zwei organischen (alkylischen) Resten ein lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen.

[0023] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung ist das sekundäre Alkansulfonat eines der Formel



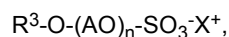
wobei jeweils R^1 und R^2 unabhängig ein lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, ein lineares oder verzweigtes Alkyl bilden, vorzugsweise mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und X^+ ausgewählt ist aus der Gruppe Na^+ , K^+ , NH_4^+ , $\frac{1}{2} Zn^{2+}$, $\frac{1}{2} Mg^{2+}$, $\frac{1}{2} Ca^{2+}$, $\frac{1}{2} Mn^{2+}$ und deren Mischungen, bevorzugt Na^+ . Besonders bevorzugt sind sekundäre Alkansulfonate der Formel



wobei m und n unabhängig voneinander eine ganze Zahl zwischen 0 und 15 sind. Vorzugsweise sind m und n unabhängig voneinander eine ganze Zahl zwischen 7 und 15 und bevorzugt zwischen 11 und 14. X^+ ist ferner ausgewählt aus der Gruppe Na^+ , K^+ , NH_4^+ , $\frac{1}{2} Zn^{2+}$, $\frac{1}{2} Mg^{2+}$, $\frac{1}{2} Ca^{2+}$, $\frac{1}{2} Mn^{2+}$ und deren Mischungen, bevorzugt Na^+ .

[0024] Weitere geeignete anionische Tenside sind solche vom Sulfat-Typ und hierbei insbesondere die Alkylethersulfate.

[0025] Bevorzugte Alkylethersulfate sind solche der nachstehenden Formel

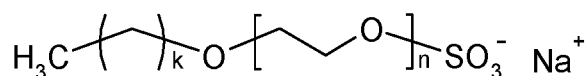


wobei R^3 ein lineares oder verzweigtes Alkyl mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 7 bis 25 Kohlenstoffatomen und bevorzugt mit 10 bis 19 Kohlenstoffatomen ist. Des Weiteren steht AO in der obigen Formel für eine Ethylenoxid-(EO) oder Propylenoxid-(PO) Gruppierung, vorzugsweise eine Ethylenoxid-(EO) Gruppierung und n für eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 20 und bevorzugt von 2 bis 10 ist. X^+ ist ein beliebiges Kation und ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Na^+ , K^+ , NH_4^+ , $\frac{1}{2} Zn^{2+}$, $\frac{1}{2} Mg^{2+}$, $\frac{1}{2} Ca^{2+}$, $\frac{1}{2} Mn^{2+}$ und deren Mischungen, besonders bevorzugt Na^+ .

[0026] In der vorstehenden Formel steht R^3 für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist R^3 ein linearer oder verzweigter, vorzugsweise unsubstituierter, Alkylrest mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 7 bis 25 Kohlenstoffatomen und insbesondere mit 10 bis 19 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Reste R^3 sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an Kohlenstoffatomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R^3 sind abgeleitet von Fettalkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von Oxoalkoholen mit 10 bis 19 Kohlenstoffatomen.

[0027] AO ist eine Ethylenoxid-(EO) oder Propylenoxid-(PO) Gruppierung, vorzugsweise eine Ethylenoxidgruppierung. Der Index m ist eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 20 und bevorzugt 2 bis 10. Insbesondere ist m 3, 4, 5, 6 oder 7. Das erfindungsgemäße Mittel kann Mischungen von nichtionischen Tensiden enthalten, die verschiedene Ethoxylierungsgrade aufweisen.

[0028] Das Alkylethersulfat ist vorzugsweise eines der Formel



wobei $k = 11$ bis 19 , $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ oder 8 ist. Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind Na Fettalkoholethersulfate mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und 2 EO ($k = 11$ bis 13 , $n = 2$). Der angegebenen Ethoxylierungsgrad stellt einen statistischen Mittelwert dar, der für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein kann. Allgemein stellen die angegebenen Alkoxylierungsgrade statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoxylate/Ethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).

[0029] Weitere geeignete Aniontenside sind beispielsweise die Bisalkylsulfosuccinate.

[0030] Bevorzugte Aniontenside sind die Alkylbenzolsulfonate und die Alkylethersulfate sowie insbesondere die Kombinationen von beiden. Es ist selbstverständlich, dass jeweils auch mehrere verschiedene Vertreter der jeweiligen Tensidklasse eingesetzt werden können. Seifen werden im Kontext dieser Erfindung als Aniontenside betrachtet, d.h. die angegebenen Mengen an Aniontensiden schließen etwaig vorhandene Seifen ein.

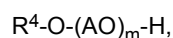
[0031] Bei allen vorstehend beschriebenen anionischen Tensiden kann ein beliebiges Kation umfasst sein, um die negative Ladung der Sulfonat-Gruppe auszugleichen. Vorzugsweise wird das Kation ausgewählt aus der Gruppe Na^+ , K^+ , NH_4^+ , $\frac{1}{2} \text{Zn}^{2+}$, $\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}$, $\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$, $\frac{1}{2} \text{Mn}^{2+}$ und deren Mischungen, besonders bevorzugt Na^+ .

[0032] Die anionischen Tenside A sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, in diesem enthalten. Bevorzugte Mengenbereich sind 20 bis 65 , weiter bevorzugt 20 bis 55 Gew.-%. Am meisten bevorzugt sind Konzentrationen im Bereich von 25 bis 35 Gew.-%. Die angegebenen Mengen beziehen sich auf die Gesamtmengen an anionischen Tensiden, die in dem Mittel enthalten sind.

[0033] Die nichtionische Tenside N und, wenn N1 ein nichtionisches Tensid ist, auch N1 können ausgewählt werden aus:

- Alkylethern, insbesondere Fettalkoholalkoxylenen, wie Fettalkoholethoxylenen
- Alkyl(poly)glycosiden (APG) und Anlagerungsproducten von Alkylendioxy(en), insbesondere Propylenoxyd/Ethylenoxyd, an Alkyl(poly)glycoside
- Polyolfettsäureestern,
- (alkoxylierten) Triglyceriden,
- (alkoxylierten) Fettsäurealkylestern,
- Hydroxymischethern
- Sorbitanfettsäureestern und Anlagerungsproducten von Alkylendioxy(en), insbesondere Propylenoxyd/Ethylenoxyd, an Sorbitanfettsäureester wie beispielsweise die Polysorbate (ethoxylierte Polysorbate),
- Zuckerfettsäureestern und Anlagerungsproducten von Alkylendioxy(en), insbesondere Propylenoxyd/Ethylenoxyd, an Zuckerfettsäureester,
- Anlagerungsproducten von Alkylendioxy(en), insbesondere Propylenoxyd/Ethylenoxyd, an Fettsäurealkanolamide und Fettamine,
- Fettsäure-N-Alkyl-polyhydroxyamide, insbesondere Fettsäure-N-Alkylglucamide, und
- N-Alkylglyconamide, insbesondere N-Alkylgluconamide.

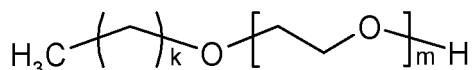
[0034] In verschiedenen Ausführungsformen können die nichtionischen Tenside mindestens einen Alkylether umfassen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die hierin beschriebenen Mittel als nichtionisches Tensid mindestens ein Fettalkoholalkoxyolat mit der nachstehenden Formel



wobei R^4 ein linearer oder verzweigter Alkylrest ist, AO eine Ethylenoxyd- (EO) oder Propylenoxyd-(PO) Gruppierung ist und m eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist. In der vorstehenden Formel steht R^4 für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist R^1 ein linearer oder verzweigter, vorzugsweise unsubstituierter, Alkylrest mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 7 bis 25 Kohlenstoffatomen und insbesondere mit 10 bis 19 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Reste R^1 sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an Kohlenstoffatomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R^4 sind abgeleitet von Fettalkoholen (Fettalkoholalkoxylate) mit 12 bis 19 Kohlenstoffatomen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von Oxoalkoholen mit 10 bis 19 Kohlenstoffatomen.

[0035] AO ist eine Ethylenoxyd- (EO) oder Propylenoxyd- (PO) Gruppierung, vorzugsweise eine Ethylenoxydgruppierung. Der Index m ist eine ganze Zahl von 1 bis 50 , vorzugsweise 2 bis 20 und bevorzugt 2 bis 10 . Insbesondere ist m $3, 4, 5, 6$ oder 7 . Das erfindungsgemäße Mittel kann Mischungen von nichtionischen Tensiden enthalten, die verschiedene Ethoxylierungsgrade aufweisen.

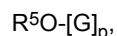
[0036] Zusammenfassend sind besonders bevorzugte Fettalkoholalkoxylate solche der Formel



mit $k = 9$ bis 17 , $m = 3, 4, 5, 6$, oder 7 . Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind Fettalkohole mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen und mit 5 oder 7 EO ($k = 11$ bis 17 , $m = 5$ oder 7).

[0037] Solche Fettalkoholethoxylate mit 7 EO sind unter den Verkaufsbezeichnungen Dehydro[®] LT7 (Cognis), Lutensol[®] AO7 (BASF), Lutensol[®] M7 (BASF) und Neodol[®] 45-7 (Shell Chemicals) erhältlich.

[0038] Geeignete Alkyl(poly)glykoside sind insbesondere solche der Formel



in der R^5 für ein lineares oder verzweigtes Alkyl mit 4 bis 26 , vorzugsweise 8 bis 20 , noch bevorzugter 8 bis 18 , 8 bis 10 oder 12 bis 16 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 100 , vorzugsweise 1 bis 10 , steht.

[0039] G steht für Reste von Zuckern mit 5 (Pentosen) oder 6 (Hexosen) Kohlenstoffatomen, wobei die Zucker Ketosen oder Aldosen sein können. Bevorzugte Monosaccharide schließen ein, ohne darauf beschränkt zu sein, Glucose, Galactose, Fructose, Mannose, oder Ribose, insbesondere Glucose. Neben den Monosacchariden kann G aber auch für Zuckerderivate, insbesondere Zuckeralkohole, Zuckersäuren, Aminozucker (Glycosamine) oder Thiozucker stehen. Zuckeralkohole ergeben sich aus dem korrespondierenden Monosaccharid durch Reduktion der Aldehyd- oder Ketonfunktion, beispielsweise ergibt sich aus Glucose Sorbitol (Glucitol) und aus Mannose Mannitol. Zuckersäuren ergeben sich aus dem korrespondierenden Monosaccharid durch Oxidation der Aldehyd-Funktion (Aldonsäuren) oder einer terminalen Hydroxyl-Funktion (Uronsäuren) oder beiden (Aldarsäuren), beispielsweise ergibt sich aus Glucose Glucosäure, Glucuronsäure oder Glucarsäure. Aminozucker ergeben sich durch Ersetzen einer Hydroxyl-Funktion durch eine Aminofunktion. Ein bevorzugtes Beispiel ist Glucosamin. Thiozucker ergeben sich durch das Ersetzen einer Hydroxyl-Funktion durch eine Thiolfunktion. Ein Beispiel ist Thioglucose.

[0040] Es ist selbstverständlich, dass, auch wenn vorstehend die Zucker und Zuckerderivate als solche beschrieben werden, diese in den Alkyl(poly)glykosiden der oben angegebenen Formel als Zuckerreste vorkommen und der Rest R^5 ein Wasserstoffatom in dem entsprechenden Zucker oder Zuckerderivat ersetzt.

[0041] Der Oligomerisierungsgrad p kann von 1 bis 100 , vorzugsweise 1 bis 10 betragen, wobei jedes G hierbei unabhängig für einen Einfachzucker stehen kann. Wenn $p \geq 2$ ist, dann sind die verschiedenen Einheiten G vorzugsweise über glykosidische Bindungen aneinander gebunden. Es kann bevorzugt sein, dass der Rest R^5 an einen terminalen Zuckerrest gebunden ist, er kann aber auch an eine nicht endständige Zuckereinheit in einem entsprechenden Oligomer gebunden sein.

[0042] Wenn $p=2$ ist, ist der Zuckerrest ein Disaccharidrest. Beispielsweise kann ein G Glucose und das zweite G Fructose sein und so Saccharose (α -D-Glucopyranosyl-(1-2)- β -D-fructofuranosid) bilden. Es ist allerdings bevorzugt, dass alle G in einem Molekül derselbe Einfachzucker, wie zum Beispiel Glucose, sind. Beispiele für geeignete Disaccharide sind, ohne Einschränkung, Maltose (α -D-Glucopyranosyl-(1-4)- α -D-Glucopyranose), Isomaltose (α -D-Glucopyranosyl-(1-6)- α -D-Glucopyranose) und Lactose (β -D-Galactopyranosyl-(1-4)-D-Glucopyranose).

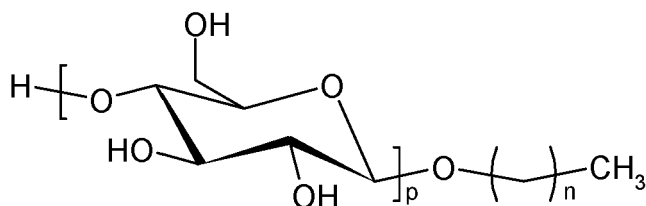
[0043] Wenn $p=3$ ist, ist der Zuckerrrest ein Trisaccharidrest. Beispiele für geeignete Trisaccharide schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf, Raffinose, Panose und vor allem Maltotriose.

[0044] Wenn $p=4$ ist, ist der Zuckerrest ein Tetrasaccharidrest, besonders bevorzugt ist Maltotetraose.

[0045] Wenn $p=5$ oder mehr ist, sind die Einheiten vorzugsweise Glucose-Einheiten, insbesondere solche, die 1,4-glykosidisch verknüpft sind.

[0046] In allen Ausführungsformen, in denen $p \geq 2$ ist, können einzelne, mehrere oder alle Zuckereinheiten durch die entsprechenden oben definierten Zuckerderivate ersetzt sein. Beispielsweise können Aminoglycoside und Thioglycoside, in denen die Bindung an die nächste Einheit über das Stickstoff- bzw. das Schwefelatom erfolgt, eingesetzt werden.

[0047] Besonders bevorzugte Alkyl(poly)glykoside leiten sich von Glucose ab und lassen sich durch die Formel beschreiben:



in der n für 7 bis 15, insbesondere 7 bis 9 oder 11 bis 15, und p für Zahlen von 1 bis 100, vorzugsweise 1 bis 10, steht.

[0048] Der Oligomerisierungsgrad p in den oben angegebenen Formeln ist vorzugsweise < 8, weiter bevorzugt < 6, noch weiter bevorzugt < 4 und insbesondere < 2. Besonders bevorzugte sind Tenside, in denen p für Zahlen von 1,4 bis 1,8 steht. Diese gebrochenen Oligomerisierungsgrade werden durch Mischungen verwirklicht, die variierende Mengen an Tensiden der obigen Formeln enthalten, in denen p für das einzelne Molekül für eine ganze Zahl, vorzugsweise für 1, 2, 3 oder 4 steht.

[0049] Beispiele für besonders geeignete Tenside umfassen, ohne Einschränkung:

- n-Decyl- oder n-Dodecyl- β -D-Maltosid;
- n-Octyl-, 2-Ethylhexyl-, n-Decyl- oder n-Dodecyl- β -D-Glucosid; und
- n-Octyl-, 2-Ethylhexyl-, n-Decyl- oder n-Dodecyl- α -D-Glucosid;

[0050] Erfindungsgemäße Waschmittel können beispielsweise C_{8-16} , insbesondere C_{8-10} oder C_{12-16} -Alkyl-Oligo(1,4)-Glucosid enthalten. Geeignete Alkyl(poly)glykoside sind beispielsweise unter den Handelsnamen Plantacare[®] oder Plantaren[®] von BASF (BASF SE, DE) erhältlich und schließen unter anderem Plantacare[®] 220 UP (APG 220 UP) und Plantaren[®] 1200 UP NP (APG 600 UP) ein.

[0051] Zuckerfettsäureester können Verbindungen der Formel $R^5C(O)O-[G]_p$ sein, wobei R^5 , p und G, wie oben für die Alkylpolyglykoside definiert sein können. R^5 enthält allerdings vorzugsweise 7 bis 19, noch bevorzugter 7 bis 17, 7 bis 9 oder 11 bis 15 Kohlenstoffatome. Ein Beispiel für solche Verbindungen ist Saccharose-Cocoat (INCI: Sucrose-Cocote), d.h. der Ester von Saccharose mit aus Kokosöl abgeleiteten Fettsäuren.

[0052] Neben den oder anstelle der Zuckerfettsäureester können auch die korrespondierenden Polyolfettsäureester, die sich durch Verwendung der entsprechenden Zuckeralkohole anstelle der Zucker ergeben, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Sorbitolester. Diese können ebenfalls der oben angeführten Formel $R^5C(O)O-[G]_p$ genügen, wobei G allerdings ein entsprechendes Polyol, insbesondere ein Zuckeralkohol ist. Ebenfalls geeignet sind Sorbitanfettsäureester, d.h. Ester von 1,4-Sorbitanhydrid mit 1-4, vorzugsweise 1 oder 3 veresterten Fettsäureresten, insbesondere C_{12-18} -Fettsäuren, vor allem solchen ausgewählt aus Laurat, Palmitat, Stearat und Oleat. Diese können ebenfalls alkoxyliert sein, insbesondere ethoxyliert, wie beispielsweise die Polysorbate.

[0053] Ebenfalls geeignet sind Fettsäure-N-Alkyl-Polyhydroxyamide, insbesondere Fettsäure-N-Alkylglucamide, d.h. Amide von Fettsäuren mit den von Zuckern abgeleiteten Aminen. Üblicherweise werden solche Verbindungen durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäureester oder einem Fettsäurechlorid erhalten. Beispiele geeigneter Verbindungen genügen der Formel $R^6C(O)NR^7Z$ worin R^6 eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 7 bis 21 Kohlenstoffatomen, Z eine Polyhydroxykohlenwasserstoffgruppe mit mindestens drei Hydroxyl- oder Alkoxygruppen, und R^7 C_1-C_8 -Alkyl, eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_xNR^8R^9$ oder $R^{10}O(CH_2)_n-$ ist, wobei R^8 und R^9 C_1-C_4 -Alkyl oder C_2-C_4 -Hydroxyalkyl, R^{10} C_1-C_4 -Alkyl, n eine Zahl von 2 bis 4 und x eine Zahl von 2 bis 10 bedeuten. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen, in denen R^6 C_7-C_{17} Alkyl, vorzugsweise linear und gesättigt, R^7 Methyl und Z ein von Glucose abgeleiteter Rest der Formel $-CH_2-(CHOH)-(CHOH)-(CHOH)-CHOH-CH_2OH$ ist. Besonders bevorzugt sind $C_{12}-C_{18}$ -Acyl-N-methylglucamide, wie beispielsweise C_{12} -Acyl-N-methylglucamid.

[0054] Weiterhin geeignet sind N-Alkylglyconamide, insbesondere N-Alkylgluconamide, d.h. Amide von Alkylaminen mit den von Zuckern abgeleiteten Säuren. Beispielhafte Verbindungen genügen der Formel $R^6NR^7C(O)Z$, wobei R^6 , R^7 und Z wie oben definiert sind, wobei R^7 auch H sein kann und nicht Z allein, sondern die Gruppe $C(O)Z$ insgesamt ein von einem Zucker, wie beispielsweise Glucose abgeleiteter Rest sein kann, wie beispielsweise $-C(O)-(CHOH)-(CHOH)-(CHOH)-CHOH-CH_2OH$. Beispiele für geeignete Verbindungen sind N- C_8-C_{18} -Alkyl-D-Gluconamide, wie beispielsweise N-Octyl-, N-Decyl- und N-Dodecyl-D-Gluconamide sowie die korrespondierenden N,N-Dialkyl-D-Gluconamide, insbesondere N- C_8-C_{18} -Alkyl-N-Methyl-D-Gluconamide.

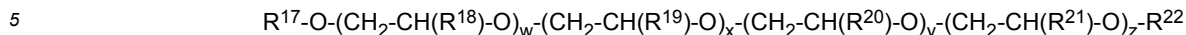
[0055] Weiterhin sind auch Fettsäureamidoalkoxylate der Formel $R^{11}-CON(R^{12})(R^{13})$ geeignet, wobei R^{11} eine Alkylgruppe oder Alkenylgruppe mit 7 bis 21 Kohlenstoffatomen, R^{12} Wasserstoff oder eine Gruppe $-(AO)_xH$, R^{13} eine Gruppe $-(AO)_xH$, A eine Gruppe der Formeln $-C_2H_4-$, $-C_3H_6-$ oder $-C_4H_8-$ und x eine Zahl von 1 bis 20 bedeuten.

[0056] Darüber hinaus sind auch alkoxylierte Fettsäurealkylester geeignet, vor allem solche der Formel $R^{14}CO-(OCHR^{15})_wOR^{16}$, in der $R^{14}CO$ für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten

EP 3 472 290 B1

Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹⁵ für Wasserstoff oder Methyl und R¹⁶ für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und w 1 bis 20 ist.

[0057] Ebenfalls geeignet sind Hydroxymischether, insbesondere solche der Formel



wobei

10 R¹⁷ für H oder, bevorzugt, einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen steht;

jedes von R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ und R²¹ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -H, -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, vorzugsweise -H oder -CH₃;

R²² ausgewählt ist aus -CH₂CH(OH)R²³;

15 R²³ für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C₂₋₂₆-Alkyl- oder Alkenylrest steht; und

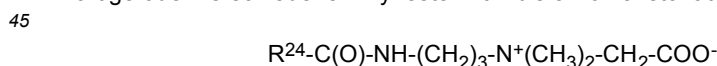
w, x, y und z für Werte zwischen 1 und 120 stehen, wobei x, y und/oder z auch 0 sein können.

20 **[0058]** In bestimmten Ausführungsformen ist in solchen Tensiden R¹⁷ ein linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen, R¹⁸ ist H, R²² ist -CH₂CH(OH)R²³, wobei R²³ ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ein- bzw. mehrfach ungesättigter C₆₋₂₆-Alkyl- oder Alkenylrest ist und w=1 bis 120, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 15 bis 40 und x,y,z=0 ist. Beispiele für solche Tenside sind die C₄₋₂₂ Fettalkohol-(EO)₁₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C₈₋₁₂ Fettalkohol-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether und die C₄₋₂₂ Fettalkohol-(EO)₄₀₋₈₀-2-hydroxyalkylether.

25 **[0059]** Alternativ kann R¹⁷ ein linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26, vorzugsweise 4 bis 18 Kohlenstoffatomen sein, y und z sind 0, R¹⁸ ist CH₃ und R¹⁹ H, R²² ist -CH₂CH(OH)R²³, wobei R²³ ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ein- bzw. mehrfach ungesättigter C₆₋₂₆-Alkyl- oder Alkenylrest ist, vorzugsweise mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, und w=1 oder 2 und x = mindestens 15 ist. Beispiele für solche Tenside sind die C₂₋₂₆ Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₁₅₋₄₀-2-hydroxyalkylether, insbesondere auch die C₈₋₁₀ Fettalkohol-(PO)₁-(EO)₂₂-2-hydroxydecylether. In alternativen Ausführungsformen kann auch R¹⁸ H und R¹⁹ -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂-CH₃, oder -CH(CH₃)₂ sein, vorzugsweise jedoch -CH₃. Dabei sind R¹⁷ und R²²/R²³ wie vorstehend definiert, aber w und x stehen unabhängig voneinander für Werte zwischen 1 und 32, wobei Niotenside mit R¹⁹ = -CH₃ und Werten für w von 15 bis 32 und x von 0 und 2 (bei Mischungen solcher Produkte auch Zahlenwerte zwischen 0 und 2) ganz besonders bevorzugt sind.

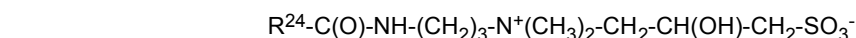
30 **[0060]** Als alternative (zwitterionische/amphotere) Tenside N1 können beispielsweise Aminoxide eingesetzt werden. Als Aminoxid sind prinzipiell alle im Stand der Technik für diese Zwecke etablierten Aminoxide, also Verbindungen, die die Formel R¹R²R³NO aufweisen, worin jedes R¹, R² und R³ unabhängig von den anderen eine gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffkette mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, einsetzbar. Besonders bevorzugt eingesetzte Aminoxide sind solche in denen R¹ Alkyl mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und R² und R³ jeweils unabhängig Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, insbesondere Alkyldimethylaminoxide mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Beispielhafte Vertreter geeigneter Aminoxide sind N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid, N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, Myristyl-/Cetyldimethylaminoxid oder Lauryldimethylaminoxid.

35 **[0061]** Weitere geeignete amphotere/zwitterionische Tenside sind die Betaine und Sulfaine. Betaine sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (Rⁱⁱⁱ)(R^{iv})(R^v)N⁺CH₂COO⁻, in der Rⁱⁱⁱ einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^{iv} sowie R^v gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere Verbindungen der Formel



wobei R²⁴ ein linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26, vorzugsweise 5 bis 21 Kohlenstoffatomen ist, vorzugsweise ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ein- bzw. mehrfach ungesättigter C₂₋₂₆-Alkyl- oder Alkenylrest, vorzugsweise mit 5 bis 21 Kohlenstoffatomen. Beispiele sind C₁₀-C₁₈-Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und C₁₁-C₁₇-Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain.

[0062] Sulfaine sind beispielsweise Verbindungen der Formel



wobei R²⁴ wie oben definiert ist.

[0063] Die nichtionischen Tenside N weisen einen HLB-Wert von ≤12 auf, in bestimmten Ausführungsformen auch ≤11, ≤10, ≤9, ≤8 oder ≤7. Der HLB-Wert ist ein Maß für die Balance zwischen hydrophilen und hydrophoben Anteilen

in einem Tensid und wird hierin, insbesondere für alle nichtionischen Tenside, nach Griffin bestimmt, sofern nicht anders angegeben (Griffin, WC: "Classification of surface active agents by HLB", J. Soc. Cosmet. Chem. 1, 1949). Wenn mehrere nichtionische Tenside N in dem Flüssigwaschmittel enthalten sind, ist der HLB-Wert jedes einzelnen nichtionischen Tensids N kleiner oder gleich 12. Beispiele für derartige Tenside sind niedrig ethoxylierte Alkylether, wie beispielsweise

C_{12-18} Alkylether mit ≤ 7 EO.

[0064] Zusätzlich zu den nichtionischen Tensiden N enthält das Mittel mindestens ein Tensid N1, welches ebenfalls ein nichtionisches, aber auch ein amphoteres oder zwitterionisches Tensid sein kann. Geeignete nichtionische, zwitterionische und amphotere Tenside sind oben beschrieben. Das zusätzliche Tensid N1 weist, wenn es ein nichtionisches Tensid ist, einen HLB-Wert auf der >12 beträgt. In verschiedenen Ausführungsformen kann auch das mindestens eine Tensid N1 eine Mischung mehrerer Tenside sein. In solchen Ausführungsformen hat jedes Tensid N1 einen HLB-Wert von > 12 .

[0065] Der Unterschied zwischen den HLB-Werten des/der Tensids/Tenside N1 und des/der Tensids/Tenside N bestimmt nach der Griffin Methode beträgt vorzugsweise mindestens 1, bevorzugter 2 oder mehr, noch bevorzugter 3 oder mehr.

[0066] Falls es sich bei dem Tensid N1 um ein amphoteres oder zwitterionisches Tensid handelt, kann der HLB-Wert auch alternativ nach der Inkrementmethode von Davies (J.T. Davies, A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent, in: Proceedings of Second International Congress Surface Activity, 1957, p. 426) bestimmt werden und ist dann vorzugsweise >5 , weiter bevorzugt >6 , >7 , >8 , >9 oder >10 . Auch hier gilt allerdings, dass der HLB-Wert des Tensids N1 nach Davies größer sein muss als der HLB-Wert des/der Tenside N nach Davies. Falls das Tensid N1 ein amphoteres oder zwitterionisches Tensid ist, ist, in verschiedenen Das Verhältnis aus der Gesamtmenge an N + N1, zu Gesamtmenge Aniontensiden A beträgt bei einem Gesamttensidgehalt von 30 Gew.-% vorzugsweise 5:1 bis 1:5, insbesondere 2:1 bis 1:5, bei einem Gesamttensidgehalt von 35 Gew.-% vorzugsweise 5:2 bis 1:6, insbesondere 4:3 bis 1:6, bei einem Gesamttensidgehalt von 40 Gew.-% vorzugsweise 5:3 bis 1:7, insbesondere 1:1 bis 1:3, bei einem Gesamttensidgehalt von 45 Gew.-% vorzugsweise 5:4 bis 1:8, insbesondere 4:5 bis 2:7, bei einem Gesamttensidgehalt von 50 Gew.-% vorzugsweise 1:1 bis 1:9, insbesondere 2:3 bis 1:4, bei einem Gesamttensidgehalt von 55 Gew.-% vorzugsweise 5:6 bis 1:10, insbesondere 4:7 bis 2:9, bei einem Gesamttensidgehalt von 60 Gew.-% vorzugsweise 5:7 bis 1:11, insbesondere 1:2 bis 1:5, bei einem Gesamttensidgehalt von 65 Gew.-% vorzugsweise 5:8 bis 1:12, insbesondere 4:9 bis 2:11, und bei einem Gesamttensidgehalt von 70 Gew.-% vorzugsweise 5:9 bis 1:13, insbesondere 2:5 bis 1:6. In den vorstehenden Ausführungsformen macht N1 maximal 50 Gew.-% der Gesamtmenge von N + N1 aus, und bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, weiter bevorzugt 2 bis 8 oder 2 bis 6 Gew.-%.

[0067] Als Tenside N werden insbesondere Fettalkoholalkoxylate, wie die oben beschriebenen, eingesetzt, insbesondere solche mit bis zu 7 EO, vorzugsweise 2-5 EO.

[0068] Als Tenside N1 werden insbesondere Niotenside eingesetzt, beispielsweise Alkylpolyglykoside, insbesondere n-Decyl- oder n-Dodecyl- β -D-Maltosid, n-Octyl-, 2-Ethylhexyl-, n-Decyl- oder n-Dodecyl- β -D-Glucosid, n-Octyl-, 2-Ethylhexyl-, n-Decyl- oder n-Dodecyl- α -D-Glucosid, oder allgemein C_{8-16} , insbesondere C_{8-10} oder C_{12-16} -Alkyl-Oligo(1,4)-Glukoside sowie die oben beschriebenen N-Alkylgluconamide, insbesondere N-Octyl-, N-Decyl- und N-Dodecyl-D-Gluconamide sowie die korrespondierenden N,N-Dialkyl-D-Gluconamide, insbesondere N- C_8 - C_{18} -Alkyl-N-Methyl-D-Gluconamide. In alternativen Ausführungsformen ist N1 ein amphoteres oder zwitterionisches Tensid, beispielsweise ein Aminoxid oder ein Betain.

[0069] In verschiedenen Ausführungsformen enthalten die Mittel der Erfindung als Tensid N Alkylether, insbesondere die oben beschriebenen Fettalkoholalkoxylate, und als Tensid N1 die oben beschriebenen Alkylpolyglykoside oder N-Alkylgluconamide, insbesondere in Gewichtsverhältnissen von 1:1 bis 5:1, vorzugsweise 1:1 bis 3:1. Dabei kann die Menge an Alkylether/Fettalkoholalkoxylat beispielsweise 5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 10 Gew.-%, und/oder die Menge an Alkyl(poly)glykosid beispielsweise 2 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-%, betragen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0070] In verschiedenen Ausführungsformen enthält das Flüssigwaschmittel außer diesen beiden genannten Arten von nichtionischen Tensiden keine weiteren nichtionischen Tenside. Alternativ kann das Waschmittel aber weitere nichtionische Tenside enthalten, sofern der Gesamtgehalt von nichtionischen Tensiden in dem Mittel vorzugsweise 20 Gew.-% nicht übersteigt. In solchen Ausführungsformen wird der Restgehalt an Tensiden vorzugsweise durch anionische Tenside ausgemacht. In verschiedenen Ausführungsformen enthalten die Mittel daher keine kationischen Tensiden und vorzugsweise auch keine amphoteren oder zwitterionischen Tenside.

[0071] Die vorstehend beschriebenen Tenside werden in üblichen Mengen eingesetzt, wobei die Menge so gewählt ist, dass der Gesamttensidgehalt der erfindungsgemäßen Mittel, wie oben beschrieben, ≥ 30 Gew.-%, beispielsweise 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 35-60 Gew.-% beträgt. In verschiedenen Ausführungsformen beträgt der Gesamttensidgehalt bis 45 Gew.-%, dabei können bevorzugte Tensidmengen im Bereich von 32 bis 38 Gew.-% liegen.

[0072] In bevorzugten Ausführungsformen enthalten die Mittel mindestens ein anionisches, vorzugsweise mindestens zwei anionische Tenside A sowie mindestens zwei nichtionische Tenside N und N1, wie oben definiert.

[0073] Bei den anionischen Tensiden handelt es sich vorzugsweise um Alkylbenzolsulfonate, wie oben beschrieben, die üblicherweise in Mengen von 10 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 14 bis 18 Gew.-% in den Mitteln enthalten. Zusätzlich oder alternativ können die Mittel auch Alkylethersulfate, üblicherweise in Mengen von 2 bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 bis 8 Gew.-% enthalten.

[0074] Zusätzlich zu den Aniontensiden sind nichtionische Tenside in Mengen von mindestens 7, vorzugsweise 7 bis 25 Gew.-% enthalten. Bevorzugte Mengen für die Tenside N und N1 wurden oben definiert.

[0075] Des Weiteren kann das Waschmittel mindestens eine Fettsäureseife enthalten. Diese sind insbesondere für die Kaltwaschleistung vorteilhaft. Bevorzugte Waschmittel sind daher dadurch gekennzeichnet, dass sie - bezogen auf ihr Gewicht - 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 12,5 Gew.-%, noch bevorzugter 0,5 bis 3 Gew.-% Seife(n) enthalten. Besonders bevorzugt sind Seifen von Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Die Fettsäureseifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Magnesium- oder Ammoniumsalze vorliegen. Vorzugsweise liegen sie in Form ihrer Natriumsalze und/oder Ammoniumsalze vor.

[0076] Die polymere Verbindung P ist in einer Menge von mindestens 1 Gew.-%, bevorzugt 2 oder mehr Gew.-%, vorzugsweise bis 10 Gew.-%, noch bevorzugter bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, in diesem enthalten.

[0077] Bei der Verbindung P handelt es sich um einen polymeren Bestandteil ausgewählt aus Soil Release Polymeren (schmutzablösevermögende Polymere oder SRPs), Antiredepositionsmitteln, Farbübertragungsinhibitoren (DTIs), polymeren Dispersionsmitteln und Kombinationen der vorgenannten.

[0078] Als SRPs sind insbesondere Oligoester erhältlich aus vorzugsweise Terephthalsäure, Isophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und/oder deren Methylestern, aliphatischen Dicarbonsäuren (gesättigten und/oder ungesättigten), beispielsweise Adipinsäure, und/oder deren Anhydriden, aliphatischen substituierten Dicarbonsäuren, beispielsweise Nonylbersteinsäure, Alkylenglykolen (Ethylen-, 1,2-Propylen-, 1,2-Butylenglykol), Polyethylenglykolen, Alkylpolyethylenglykolen, Polyethylenglykolbenzoesäureester, Polyethylenglykolsulfobenzoesäureester sowie gegebenenfalls Alkanolaminen einsetzbar. Bevorzugt sind Polymere auf Terephthalat-PEG Basis, wie sie beispielsweise unter dem Handelsnamen Texcare® kommerziell erhältlich sind. Alternativ sind auch (Co)Polymere auf Basis von Polyethylenimin, Polyvinylacetat und Polyethylenglykol einsetzbar.

[0079] Geeignete schmutzablösevermögende Polymere sind generell bereits in hinreichendem Maße aus dem Stand der Technik bekannt. Insbesondere können daher alle im Stand der Technik für diesen Zweck bekannten Polymere eingesetzt werden.

[0080] Um während des Waschens und/oder des Reinigens von gefärbten Textilien die Farbstoffablösung und/oder die Farbstoffübertragung auf andere Textilien wirksam zu unterdrücken, kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung einen Farbübertragungsinhibitor enthalten. Es ist bevorzugt, dass der Farbübertragungsinhibitor ein Polymer oder Copolymer von cyclischen Aminen wie beispielsweise Vinylpyrrolidon und/oder Vinylimidazol ist. Geeignete Polymere umfassen Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylimidazol (PVI), Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol (PVP/PVI), Polyvinylpyridin-N-oxid, Poly-N-carboxymethyl-4-vinylpyridiniumchlorid sowie Mischungen daraus. Besonders bevorzugt werden Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylimidazol (PVI) oder Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol (PVP/PVI) als Farbübertragungsinhibitor eingesetzt.

[0081] Als Antiredepositionsmittel kommen insbesondere Polycarboxylate in Betracht. Geeignete Materialien sind durch die Polymerisation oder Copolymerisation von ungesättigten Carbonsäuremonomeren, wie beispielsweise Acrylsäure, Maleinsäure (oder -anhydrid), Fumarsäure, Itaconsäure, Aconitsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure und Methylmalonsäure darstellbar. Besonders bevorzugt sind Acrylatpolymere und Acryl/Maleinsäure-Copolymere.

[0082] Geeignete SRPs, Antiredepositionsmittel und DTIs werden beispielsweise auch in der internationalen Patentveröffentlichung WO 2009/153184 A1 auf den Seiten 25-39 unter den Überschriften "dye transfer inhibitors", "anti redeposition agents" und "soil release polymers" beschrieben.

[0083] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung umfassen die in den Mitteln enthaltenen Polymere mindestens ein SRP und optional mindestens ein DTI.

[0084] Die hierin beschriebenen Flüssigwaschmittel enthalten ferner vorzugsweise mindestens ein Enzym. Das mindestens eine Enzym kann jedes im Stand der Technik bekannte Enzym sein, das in einem Wasch- oder Reinigungsmittel eine katalytische Aktivität entfalten kann, und umfasst, ohne darauf beschränkt zu sein, beispielsweise Proteasen, Amylasen, Lipasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Mannanasen, Pektin-spaltende Enzyme, Tannasen, Xylanasen, Xanthanasen, β -Glucosidasen, Carrageenasen, Perhydrolasen, Oxidasen, Oxidoreduktasen sowie deren Gemische. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das mindestens eine Enzym ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Proteasen, Amylasen, Lipasen, Cellulasen und deren Mischungen. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs, ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln aber verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden.

[0085] Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilisane, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase,

Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7. Subtilisin Carlsberg ist in weiterentwickelter Form unter dem Handelsnamen Alcalase[®] von der Firma Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dänemark, erhältlich. Die Subtilisine 147 und 309 werden unter den Handelsnamen Esperase[®], beziehungsweise Savinase[®] von der Firma Novozymes vertrieben. Von der Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 leiten sich die unter der Bezeichnung BLAP[®] geführten Protease-Varianten ab. Weitere brauchbare Proteasen sind beispielsweise die unter den Handelsnamen Durazym[®], Release[®], Everlase[®], Nafizym[®], Natalase[®], Kannase[®] und Ovozyme[®] von der Firma Novozymes, die unter den Handelsnamen, Purafect[®], Purafect[®] OxP, Purafect[®] Prime, Excellase[®] und Properase[®] von der Firma Genencor, das unter dem Handelsnamen Protosol[®] von der Firma Advanced Biochemicals Ltd., Thane, Indien, das unter dem Handelsnamen Wuxi[®] von der Firma Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, die unter den Handelsnamen Proleather[®] und Protease P[®] von der Firma Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japan, und das unter der Bezeichnung Proteinase K-16 von der Firma Kao Corp., Tokyo, Japan, erhältlichen Enzyme. Besonders bevorzugt eingesetzt werden auch die Proteasen aus *Bacillus gibsonii* und *Bacillus pumilus*.

[0086] Beispiele für Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens* oder aus *B. stearothermophilus* sowie deren für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus *B. licheniformis* ist von der Firma Novozymes unter dem Namen Termamyl[®] und von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar[®]ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser α -Amylase sind von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl[®] und Termamyl[®]ultra, von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar[®]OxAm und von der Firma Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase[®] erhältlich. Die α -Amylase von *B. amyloliquefaciens* wird von der Firma Novozymes unter dem Namen BAN[®] vertrieben, und abgeleitete Varianten von der α -Amylase aus *B. stearothermophilus* unter den Namen BSG[®] und Novamyl[®], ebenfalls von der Firma Novozymes. Des Weiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus sp.* A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben. Ebenso sind Fusionsprodukte aller genannten Moleküle einsetzbar. Darüber hinaus sind die unter den Handelsnamen Fungamyl[®] von dem Unternehmen Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der α -Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* geeignet. Weitere vorteilhaft einsetzbare Handelsprodukte sind beispielsweise die Amylase-LTO und Stainzyme[®] oder Stainzyme ultra[®] oder Stainzyme plus[®], letztere ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes. Auch durch Punktmutationen erhältliche Varianten dieser Enzyme können erfindungsgemäß eingesetzt werden.

[0087] Beispiele für verwendbare Lipasen oder Cutinasen, die insbesondere wegen ihrer Triglyceridspaltenden Aktivitäten enthalten sind, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen, sind die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Sie werden beispielsweise von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Lipolase[®], Lipolase[®]Ultra, LipoPrime[®], Lipozyme[®] und Lipex[®] vertrieben. Des Weiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani pisi* und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Ebenso brauchbare Lipasen sind von der Firma Amano unter den Bezeichnungen Lipase CE[®], Lipase P[®], Lipase B[®], beziehungsweise Lipase CES[®], Lipase AKG[®], *Bacillus sp.* Lipase[®], Lipase AP[®], Lipase M-AP[®] und Lipase AML[®] erhältlich. Von der Firma Genencor sind beispielsweise die Lipasen beziehungsweise Cutinasen einsetzbar, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind. Als weitere wichtige Handelsprodukte sind die ursprünglich von der Firma Gist-Brocades vertriebenen Präparationen M1 Lipase[®] und Lipomax[®] und die von der Firma Meito Sangyo KK, Japan, unter den Namen Lipase MY-30[®], Lipase OF[®] und Lipase PL[®] vertriebenen Enzyme zu erwähnen, ferner das Produkt Lumafast[®] von der Firma Genencor.

[0088] Cellulasen können je nach Zweck als reine Enzyme, als Enzympräparationen oder in Form von Mischungen, in denen sich die einzelnen Komponenten vorteilhafterweise hinsichtlich ihrer verschiedenen Leistungsaspekte ergänzen, vorhanden sein. Zu diesen Leistungsaspekten zählen insbesondere die Beiträge der Cellulase zur Primärwaschleistung des Mittels (Reinigungsleistung), zur Sekundärwaschleistung des Mittels (Antiredepositionswirkung oder Vergraugungsinhibition), zur Avivage (Gewebewirkung) oder zur Ausübung eines "stone washed"-Effekts. Eine brauchbare pilzliche, Endoglucanase(EG)-reiche Cellulase-Präparation, beziehungsweise deren Weiterentwicklungen wird von der Firma Novozymes unter dem Handelsnamen Celluzyme[®] angeboten. Die ebenfalls von der Firma Novozymes erhältlichen Produkte Endolase[®] und Carezyme[®] basieren auf der 50 kD-EG, beziehungsweise der 43 kD-EG aus *H. insolens* DSM 1800. Weitere einsetzbare Handelsprodukte dieser Firma sind Cellusoft[®], Renozyme[®] und Celluclean[®]. Weiterhin einsetzbar sind beispielsweise die 20 kD-EG aus *Melanocarpus*, die von der Firma AB Enzymes, Finnland, unter den Handelsnamen Ecostone[®] und Biotouch[®] erhältlich sind. Weitere Handelsprodukte der Firma AB Enzymes sind Econase[®] und Ecopulp[®]. Weitere geeignete Cellulasen sind aus *Bacillus sp.* CBS 670.93 und CBS 669.93, wobei die aus *Bacillus sp.* CBS 670.93 von der Firma Genencor unter dem Handelsnamen Puradax[®] erhältlich ist. Weitere Handelsprodukte der Firma Genencor sind "Genencor detergent cellulase L" und IndiAge[®]Neutra. Auch durch Punktmutationen erhältliche Varianten dieser Enzyme können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Cellulasen sind *Thielavia terrestris* Cellulasevarianten, Cellulasen aus *Melanocarpus*, insbesondere *Melanocarpus albomyces*, Cellulasen vom EGIII-Typ aus *Trichoderma reesei* oder hieraus erhältliche Varianten.

[0089] Ferner können insbesondere zur Entfernung bestimmter Problemanschmutzungen weitere Enzyme eingesetzt

sein, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Xanthanasen, Xyloglucanasen, Xylanasen, Pullulasen, Pektin-spaltende Enzyme und β -Glucanasen. Die aus *Bacillus subtilis* gewonnene β -Glucanase ist unter dem Namen Cereflo[®] von der Firma Novozymes erhältlich. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Hemicellulasen sind Mannanasen, welche beispielsweise unter den Handelsnamen Mannaway[®] von dem Unternehmen Novozymes oder Purabrite[®] von dem Unternehmen Genencor vertrieben werden. Zu den Pektin-spaltenden Enzymen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls Enzyme gezählt mit den Bezeichnungen Pektinase, Pektatlyase, Pektinesterase, Pektindemethoxylase, Pektinmethoxylase, Pektinmethylesterase, Pektase, Pektinmethylesterase, Pektinoesterase, Pektinpektylhydrolase, Pektindepolymerase, Endopolygalacturonase, Pektolase, Pektinhydrolase, Pektin-Polygalacturonase, EndoPolygalacturonase, Poly- α -1,4-Galacturonid Glycanohydrolase, Endogalacturonase, Endo-D-galacturonase, Galacturan 1,4- α -Galacturonidase, Exopolygalacturonase, Poly(galacturonat) Hydrolase, Exo-D-Galacturonase, Exo-D-Galacturonanase, Exopoly-D-Galacturonase, Exo-poly- α -Galacturonosidase, Exopolygalacturonosidase oder Exopolygalacturanosidase. Beispiele für diesbezüglich geeignete Enzyme sind beispielsweise unter den Namen Gamanase[®], Pektinex AR[®], X-Pect[®] oder Pectaway[®] von dem Unternehmen Novozymes, unter dem Namen Rohapect UF[®], Rohapect TPL[®], Rohapect PTE100[®], Rohapect MPE[®], Rohapect MA plus HC, Rohapect DA12L[®], Rohapect 10L[®], Rohapect B1L[®] von dem Unternehmen AB Enzymes und unter dem Namen Pyrolase[®] von dem Unternehmen Diversa Corp., San Diego, CA, USA erhältlich.

[0090] Unter all diesen Enzymen sind solche besonders bevorzugt, die an sich gegenüber einer Oxidation vergleichsweise stabil oder beispielsweise über Punktmutagenese stabilisiert worden sind. Hierunter sind insbesondere die bereits erwähnten Handelsprodukte Everlase[®] und Purafect[®]OxP als Beispiele für solche Proteasen und Duramyl[®] als Beispiel für eine solche α -Amylase anzuführen.

[0091] Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können in den Waschmitteln, insbesondere Flüssigwaschmitteln, auch Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen (die bei niedrigen H₂O₂-Konzentrationen als Peroxidase reagieren), Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Manganperoxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoxidasen, Polyphenoxidasen) enthalten sein. Als geeignete Handelsprodukte sind Denilite[®] 1 und 2 der Firma Novozymes zu nennen.

[0092] Die Flüssigwaschmittel, enthalten das mindestens ein Enzym in im Stand der Technik etablierten Gesamtmengen. So kann das mindestens ein Enzym in einer Gesamtmenge von 1×10^{-8} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein oder auch in einer Gesamtmenge von 0,001 bis 3 Gew.-%, oder 0,01 bis 1,5 Gew.-% oder 0,05 bis 1,25 Gew.-% enthalten sein. Die angegebenen Mengen sind so zu verstehen, dass jedes enthaltene Enzym in den genannten Mengen enthalten sein kann. Die Enzyme werden bevorzugt als Enzymflüssigformulierung(en) eingesetzt.

[0093] Das mindestens ein Enzym, das in einem Wasch- oder Reinigungsmittel vorhanden ist, unterstützt die Reinigungsleistung des Mittels auf bestimmten Anschmutzungen oder Flecken. Besonders bevorzugt enthält ein erfindungsgemäßes Mittel mehrere Enzyme, wobei die Enzyme den gleichen oder verschiedenen Enzymklassen angehören können. Besonders bevorzugt zeigen die Enzyme synergistische Effekte hinsichtlich ihrer Wirkung gegenüber bestimmten Anschmutzungen oder Flecken, d.h. die in der Zusammensetzung enthaltenen Enzyme unterstützen sich in ihrer Reinigungsleistung gegenseitig.

[0094] Zusätzlich kann das Waschmittel weitere Inhaltsstoffe enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des Waschmittels weiter verbessern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthält das Waschmittel vorzugsweise zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe/Komplexbildner, Bleichmittel, Elektrolyte, Parfüme, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotrope, Schauminhibitoren, Silikonöle, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, antimikrobielle Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bittermittel, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, weichmachenden Komponenten, pH-Stellmittel sowie UV-Absorber.

[0095] Als Bleichmittel können alle Stoffe dienen, die durch Oxidation, Reduktion oder Adsorption Farbstoffe zerstören bzw. aufnehmen und dadurch Materialien entfärben. Dazu gehören unter anderem hypohalogenhaltige Bleichmittel, Wasserstoffperoxid, Perborat, Percarbonat, Peroxoessigsäure, Diperoxoazelaensäure, Diperoxododecandisäure und oxidative Enzymsysteme. Flüssigwaschmittel sind allerdings typischerweise frei von nicht-enzymatischen Bleichmitteln.

[0096] Als Gerüststoffe, die in dem Waschmittel enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Phosphonate, organische Di- und Polycarbonsäuren oder deren Salze sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

[0097] Organische Gerüststoffe, welche in dem Waschmittel vorhanden sein können, sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Ebenfalls geeignet und bevorzugt sind Aminocarbonsäuren, wie insbesondere Glutamindiessigsäure (GLDA) und Methylglycindiessigsäure (MGDA).

[0098] Als Gerüststoffe sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet. Dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze

der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, zum Beispiel solche mit einer relativen Molekülmasse von 600 bis 750.000 g / mol.

[0099] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 1.000 bis 15.000 g / mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1.000 bis 10.000 g / mol, und besonders bevorzugt von 1.000 bis 5.000 g / mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0100] Geeignet sind weiterhin copolymerere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure.

[0101] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können als Polymere auch copolymerere Polycarboxylate eingesetzt werden, die Allylsulfonsäuren, wie Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten. In verschiedenen Ausführungsformen sind derartige Sulfopolymere besonders bevorzugt.

[0102] In flüssigen Waschmitteln werden bevorzugt lösliche Gerüststoffe, wie beispielsweise Citronensäure, oder Acrylpolymerere mit einer Molmasse von 1.000 bis 5.000 g / mol eingesetzt.

[0103] Besonders bevorzugt ist Citrat. Die vorstehend beschriebenen wasserlöslichen organischen Gerüststoffe können in verschiedenen Ausführungsformen in Mengen von 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 20 Gew.-%, noch bevorzugter 2 bis 15 Gew.-%, am bevorzugtesten 2,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels eingesetzt werden. Insbesondere Citrat wird in Mengen von 2,5 bis 5 Gew.-% eingesetzt.

[0104] Die Waschmittel können zusätzlich Phosphonate, wie beispielsweise HEDP (1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure) oder DTPMP (Diethylentriaminpenta(methylenphosphonat), als Gerüststoffe und Komplexbildner enthalten. Die Phosphonate werden in verschiedenen Ausführungsformen in Mengen bis 10 Gew.-%, bevorzugt bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, eingesetzt.

[0105] Bevorzugte Flüssigwaschmittel enthalten vorzugsweise Wasser als Hauptlösungsmittel. Dabei ist es bevorzugt, dass das Waschmittel mehr als 5 Gew.-%, bevorzugt mehr als 15 Gew.-% und insbesondere bevorzugt mehr als 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Waschmittel, Wasser enthält. Besonders bevorzugte flüssige Waschmittel enthalten - bezogen auf ihr Gewicht - 5 bis 65 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 55 Gew.-% und insbesondere 30 bis 50 Gew.-% Wasser. Alternativ kann es sich bei den Flüssigwaschmitteln um wasserarme oder wasserfreie Waschmittel handeln, wobei bei wasserarmen Flüssigwaschmitteln der Gehalt an Wasser weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 15 Gew.-%, noch bevorzugter weniger als 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt weniger als 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte flüssige Waschmittel, beträgt. Wasserfreie Mittel enthalten weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 3 Gew.-%, noch bevorzugter weniger als 2, am meisten bevorzugt weniger als 1 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

[0106] Daneben können dem Waschmittel nichtwässrige Lösungsmittel zugesetzt werden. Geeignete nichtwässrige Lösungsmittel umfassen ein- oder mehrwertige Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglycol, Butyldiglykol, Hexylenglykol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykolethylether, Propylenglykolpropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Methoxytriglykol, Ethoxytriglykol, Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether, Di-n-octylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Besonders bevorzugt sind 1,2-Propandiol und Glycerin. Es kann bevorzugt sein, dass das Waschmittel einen solchen Alkohol, insbesondere 1,2-Propandiol und/oder Glycerin, ganz besonders bevorzugt 1,2-Propandiol, in Mengen zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Waschmittel enthält.

[0107] Zur weiteren Verbesserung der Stabilität der Mittel können zusätzlich zu den hierin beschriebenen Tensidsystemen Hydrotrope eingesetzt werden. Der Begriff "Hydrotrop", wie im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verwendet, bezieht sich auf Zusatzstoffe oder Lösungsmittel, die die Steigerung der Wasserlöslichkeit von schwerlöslichen (hydrophoben) organischen Verbindungen bewirken. Dabei wird der schwerlöslichen Substanz eine zweite Komponente (d.h. das Hydrotrop) zugesetzt, die selber aber kein Lösungsmittel ist. Derartige Hydrotrope weisen hydrophile und hydrophobe Struktureinheiten auf (wie Tenside) ohne aber die Tendenz in Wasser Aggregate zu bilden (im Gegensatz zu Tensiden). In verschiedenen Ausführungsformen haben diese Hydrotrope keine Mizellen-bildende Aktivität oder die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) ist größer als 10^{-4} mol/L, vorzugsweise größer als 10^{-3} mol/L und noch bevorzugter 10^{-2} mol/L. Die "kritische Mizellbildungskonzentration" ist im Einklang mit dem allgemeinen Verständnis im Stand der Technik die Konzentration des entsprechenden Stoffs, über welcher diese anfängt Mizellen zu bilden und jedes weitere Molekül, das dem System zugesetzt wird, in die Mizellen übergeht. Die eingesetzten Hydrotrope haben typischerweise ein Molekulargewicht < 10.000 g/mol, vorzugsweise < 2500 g/mol, bevorzugter < 1000 g/mol und am meisten bevorzugt < 500 g/mol. Sie können beispielsweise ausgewählt werden aus kurzkettigen Mono-, Di-, Tri-, Tetra- oder Penta-Alkylbenzolsulfonaten, insbesondere C_{1-6} Alkylbenzolsulfonaten, wobei die Alkylgruppen linear oder verzweigt sein können, einschließlich aber nicht beschränkt auf Cumolsulfonat, Toluolsulfonat und/oder Xylolsulfonat sowie

Butylglykol, Propylenglykol, 3-Methoxy-3-methyl-1-butanol, 2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,2-dioxolan, Propylencarbonat, Butyllactat, 2-Isobutyl-2-methyl-1,3-dioxolan-4-methanol oder Mischungen daraus. Die hydrotropen Verbindungen werden bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Waschmittel eingesetzt.

5 **[0108]** Die hierin beschriebenen Waschmittel, insbesondere die beschriebenen wasserarmen bis wasserfreien flüssigen Waschmittel, können in eine wasserlösliche Umhüllung gefüllt werden und somit Bestandteil einer wasserlöslichen Verpackung sein. Ist das Waschmittel in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt, ist es bevorzugt, dass der Gehalt an Wasser weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 15 oder 10 Gew.-% bezogen auf das gesamte Waschmittel, beträgt.

10 **[0109]** Eine wasserlösliche Verpackung enthält neben dem Waschmittel eine wasserlösliche Umhüllung. Die wasserlösliche Umhüllung wird vorzugsweise durch ein wasserlösliches Folienmaterial gebildet.

[0110] Solche wasserlöslichen Verpackungen können entweder durch Verfahren des vertikalen Formfüllversiegeln (VFFS) oder Warmformverfahren hergestellt werden.

15 **[0111]** Das Warmformverfahren schließt im Allgemeinen das Formen einer ersten Lage aus einem wasserlöslichen Folienmaterial zum Bilden von Ausbuchtungen zum Aufnehmen einer Zusammensetzung darin, Einfüllen der Zusammensetzung in die Ausbuchtungen, Bedecken der mit der Zusammensetzung gefüllten Ausbuchtungen mit einer zweiten Lage aus einem wasserlöslichen Folienmaterial und Versiegeln der ersten und zweiten Lagen miteinander zumindest um die Ausbuchtungen herum ein.

20 **[0112]** Die wasserlösliche Umhüllung wird vorzugsweise aus einem wasserlöslichen Folienmaterial ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren oder Polymergemischen gebildet. Die Umhüllung kann aus einer oder aus zwei oder mehr Lagen aus dem wasserlöslichen Folienmaterial gebildet werden. Das wasserlösliche Folienmaterial der ersten Lage und der weiteren Lagen, falls vorhanden, kann gleich oder unterschiedlich sein.

25 **[0113]** Die wasserlösliche Verpackung, umfassend das Waschmittel und die wasserlösliche Umhüllung, kann eine oder mehr Kammern aufweisen. Das flüssige Waschmittel kann in einer oder mehreren Kammern, falls vorhanden, der wasserlöslichen Umhüllung enthalten sein. Die Menge an flüssigem Waschmittel entspricht vorzugsweise der vollen oder halben Dosis, die für einen Waschgang benötigt wird.

[0114] Es ist bevorzugt, dass die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthält.

30 **[0115]** Geeignete wasserlösliche Folien zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung basieren bevorzugt auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 g / mol, vorzugsweise von 20.000 bis 500.000 g / mol, besonders bevorzugt von 30.000 bis 100.000 g / mol und insbesondere von 40.000 bis 80.000 g / mol liegt.

35 **[0116]** Ein zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung geeignetes Folienmaterial kann zusätzlich Polymere, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether Polymilchsäure, und/oder Mischungen der vorstehenden Polymere, zugesetzt sein.

[0117] Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol Dicarbonsäuren als weitere Monomere. Geeignete Dicarbonsäure sind Itaconsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure bevorzugt ist.

40 **[0118]** Ebenso bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymere neben Vinylalkohol Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus.

45 **[0119]** Geeignete wasserlösliche Folien zum Einsatz in den Umhüllungen der wasserlöslichen Verpackungen gemäß der Erfindung sind Folien, die von der Firma MonoSol LLC beispielsweise unter der Bezeichnung M8630, C8400 oder M8900 vertrieben werden. Andere geeignete Folien umfassen Folien mit der Bezeichnung Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC oder Solublon® KL von der Aicello Chemical Europe GmbH oder die Folien VF-HP von Kuraray.

[0120] Die wasserlöslichen Verpackungen können eine im Wesentlichen formstabile kugelförmige und kissenförmige Ausgestaltung mit einer kreisförmigen, elliptischen, quadratischen oder rechteckigen Grundform aufweisen.

50 **[0121]** Die wasserlösliche Verpackung kann eine oder mehrere Kammern zur Bevorratung eines oder mehrerer Mittel aufweisen. Weist die wasserlösliche Verpackung zwei oder mehr Kammern auf, enthält mindestens eine Kammer ein flüssiges Waschmittel. Die weiteren Kammern können jeweils ein festes oder ein flüssiges Waschmittel enthalten.

[0122] Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Reinigung von Textilien, das dadurch gekennzeichnet ist, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein erfindungsgemäßes Mittel angewendet wird sowie die Verwendung eines erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittels zum Waschen von Textilien.

55 **[0123]** Hierunter fallen sowohl manuelle als auch maschinelle Verfahren, wobei maschinelle Verfahren bevorzugt sind. Verfahren zur Reinigung von Textilien zeichnen sich im allgemeinen dadurch aus, dass in mehreren Verfahrensschritten verschiedene reinigungsaktive Substanzen auf das Reinigungsgut aufgebracht und nach der Einwirkzeit abgewaschen werden, oder dass das Reinigungsgut in sonstiger Weise mit einem Waschmittel oder einer Lösung oder Verdünnung

EP 3 472 290 B1

dieses Mittels behandelt wird. Alle denkbaren Waschverfahren können in wenigstens einem der Verfahrensschritte um die Anwendung eines erfindungsgemäßen Waschmittels bereichert werden und stellen dann Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dar. Alle Sachverhalte, Gegenstände und Ausführungsformen, die für erfindungsgemäße Mittel beschrieben sind, sind auch auf diesen Erfindungsgegenstand anwendbar. Daher wird an dieser Stelle ausdrücklich auf die Offenbarung an entsprechender Stelle verwiesen mit dem Hinweis, dass diese Offenbarung auch für die vorstehenden erfindungsgemäßen Verfahren und Verwendungen gilt.

Beispiele

Beispiel 1: Waschmittelrezepturen

[0124]

Tabelle 1: Waschmittelrezeptur, Bestandteile in Gew.-%

	E1	V1	V2	E2
Substanz				
Lineares Alkylbenzolsulfonat	14	14	14	14
Fettalkoholethersulfat	5	5	5	5
Fettalkohol-7EO	15	5	15	15
Glucopon 215 CSUP	5	0	0	0
Glucopon 600 CSUP	0	0	0	5
Seife	1	1	1	1
DTPMP (Phosphonat)	1	1	1	1
Borsäure	1	1	1	1
Citronensäure	3	3	3	3
Optischer Aufheller	0,1	0,1	0,1	0,1
Monoethanolamin	7	7	7	7
SRPs	2	2	0	2
DTI	1	1	0	1
1,2-Propylenglykol	11	11	11	11
Enzyme	1,5	1,5	1,5	1,5
Wasser	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100
SBF	1			0,8
Glucopon 215 CSUP (C8-10 Alkyl(poly)glucosid; DP 1,5; Aktivsubstanz 62-65 Gew.-%) Glucopon 600 CSUP (C12-14 Alkyl(poly)glucosid; DP 1,4; Aktivsubstanz 50-53 Gew.-%)				

[0125] Die erfindungsgemäßen Rezepturen E1 und E2 waren nach 12 Wochen Lagerung bei Raumtemperatur stabil. Eine Vergleichsrezeptur in der als Niotensidanteil nur Fettalkohol-7EO enthalten war (V1) zeigte bereits nach 2 Wochen eine Phasentrennung. Vergleichsrezeptur V2 dient als Referenz und enthält weder Polymer (SRP) noch Glucopon.

Patentansprüche

1. Isotropes Flüssigwaschmittel mit einer Gesamttensidkonzentration von mindestens 30 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 70 Gew.-%, noch bevorzugter 35 bis 60 Gew.-%, umfassend, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels,

EP 3 472 290 B1

(A) mindestens 20 Gew.-%, mindestens eines anionischen Tensids A,
(B) mindestens 5 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids N mit einem HLB-Wert nach Griffin ≤ 12 ;
(C) mindestens 2 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, amphoteren oder zwitterionischen Tensids N1,
welches, wenn es ein nichtionisches Tensid ist, einen HLB-Wert nach Griffin > 12 oder, wenn es ein amphoterer
oder zwitterionisches Tensid ist, einen HLB-Wert nach Davies > 5 aufweist, wobei das Gewichtsverhältnis von
N1 zu N ≤ 1 ist; und
(D) mindestens 1 Gew.-% mindestens einer polymeren Verbindung P, ausgewählt aus schmutzfreisetzen-
den Polymeren (SRP; Soil-Release Polymeren), Farbübertragungsinhibitoren (DTI) und Antiredepositionsmitteln,
insbesondere einem SRP und optional einem DTI.

2. Isotropes Flüssigwaschmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine anionische Tensid A

(i) bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels in einer Konzentration von 20 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 55 Gew.-% in dem Mittel enthalten sind; und/oder

(ii) ausgewählt sind aus Sulfat- und Sulfonat-Tensiden, vorzugsweise Alkylbenzolsulfonaten, Alkylsulfaten, Alkylethersulfaten und Mischungen davon, noch bevorzugter einer Kombination aus Alkylbenzolsulfonaten und Alkylethersulfaten, insbesondere einer Kombination von Alkylbenzolsulfonaten in Mengen von 10 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 14 bis 18 Gew.-%, und Alkylethersulfaten in Mengen von 2 bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 bis 8 Gew.-%.

3. Isotropes Flüssigwaschmittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das eine oder die mehreren Tensid(e) N

(i) bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels in einer Konzentration von 5 bis 50, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% in dem Mittel enthalten sind; und/oder

(ii) ausgewählt sind aus Fettalkoholalkoxylenen, insbesondere solchen mit bis zu 7EO.

4. Isotropes Flüssigwaschmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Tensid N1 ausgewählt wird aus Alkylpolyglykosiden und N-Alkylgluconamiden, vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus n-Decyl- oder n-Dodecyl- β -D-Maltosid, n-Octyl-, 2-Ethylhexyl-, n-Decyl- oder n-Dodecyl- β -D-Glucosid, n-Octyl-, 2-Ethylhexyl-, n-Decyl- oder n-Dodecyl- α -D-Glucosid, C₈₋₁₆, insbesondere C₈₋₁₀ oder C₁₂₋₁₆-Alkyl-Oligo(1,4)-Glukosiden, N-Octyl-, N-Decyl- und N-Dodecyl-D-Gluconamid, und N,N-Dialkyl-D-Gluconamiden, insbesondere N-C₈-C₁₈-Alkyl-N-Methyl-D-Gluconamiden.

5. Isotropes Flüssigwaschmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration des Tensids N1 2-10 Gew.-% und/oder die Menge des Tensids N 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, beträgt, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% N1 und 5 bis 15 Gew.-% N.

6. Isotropes Flüssigwaschmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis aus der Gesamtmenge von N + N1 zu Gesamtmenge Aniontensiden A bei einem Gesamttensidgehalt von 30 Gew.-% 5:1 bis 1:5, insbesondere 2:1 bis 1:5 beträgt, bei einem Gesamttensidgehalt von > 30 bis 35 Gew.-% 5:2 bis 1:6, insbesondere 4:3 bis 1:6 beträgt, bei einem Gesamttensidgehalt von > 35 bis 40 Gew.-% 5:3 bis 1:7, insbesondere 1:1 bis 1:3 beträgt, bei einem Gesamttensidgehalt von > 40 bis 45 Gew.-% 5:4 bis 1:8, insbesondere 4:5 bis 2:7 beträgt, bei einem Gesamttensidgehalt von > 45 bis 50 Gew.-% 1:1 bis 1:9, insbesondere 2:3 bis 1:4 beträgt, bei einem Gesamttensidgehalt von > 50 bis 55 Gew.-% 5:6 bis 1:10, insbesondere 4:7 bis 2:9 beträgt, bei einem Gesamttensidgehalt von > 55 bis 60 Gew.-% 5:7 bis 1:11, insbesondere 1:2 bis 1:5 beträgt, bei einem Gesamttensidgehalt von > 60 bis 65 Gew.-% 5:8 bis 1:12, insbesondere 4:9 bis 2:11 beträgt, und bei einem Gesamttensidgehalt von > 65 bis 70 Gew.-% 5:9 bis 1:13, insbesondere 2:5 bis 1:6 beträgt.

7. Isotropes Flüssigwaschmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die polymere Verbindung P bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels in einer Konzentration von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% in dem Mittel enthalten ist.

8. Flüssigwaschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel

(1) mindestens ein Enzym enthält; und/oder

(2) ferner mindestens einen weiteren Bestandteil ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Gerüststoffen,

Bleichmitteln, Elektrolyten, Parfümen, Parfümträgern, Fluoreszenzmitteln, Farbstoffen, Hydrotropen, Schauminhibitoren, Silikonölen, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderern, Knitterschutzmitteln, antimikrobiellen Wirkstoffen, Germiziden, Fungiziden, Antioxidantien, Konservierungsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bittermitteln, Bügelhilfsmitteln, Phobier- und Imprägniermitteln, Quell- und Schiebefestmitteln, weichmachenden Komponenten, pH-Stellmittel sowie UV-Absorbern enthält.

9. Verwendung eines Flüssigwaschmittels nach einem der Ansprüche 1-8 zum Waschen von Textilien.

10. Verfahren zur Reinigung von Textilien, **dadurch gekennzeichnet, dass** in mindestens einem Verfahrensschritt ein Flüssigwaschmittel nach einem der Ansprüche 1-8 verwendet wird.

Claims

1. Isotropic liquid detergent with a total surfactant concentration of at least 30% by weight based on the total weight of the composition, preferably in the range of 30 to 70 % by weight, more preferably 35 to 60 % by weight, including, based on the total weight of the composition,

(A) at least 20% by weight of at least one anionic surfactant A,

(B) at least 5% by weight of at least one non-ionic surfactant N with an HLB value according to Griffin ≤ 12 ;

(C) at least 2% by weight of at least one nonionic, amphoteric or zwitterionic surfactant N1, which in the case of a nonionic surfactant has an HLB value according to Griffin > 12 or in the case of an amphoteric or zwitterionic surfactant has an HLB value according to Davies > 5 , the weight ratio of N1 to N being ≤ 1 ; and

(D) at least 1% by weight of at least one polymeric compound P selected from soil release polymers (SRP), colour transfer inhibitors (DTI) and anti-redeposition agents, in particular an SRP and optionally a DTI.

2. The isotropic liquid detergent of claim 1, **characterized in that** the at least one anionic surfactant A

(i) are contained in the composition at a concentration of 20 to 65% by weight, preferably 20 to 55% by weight, based on the total weight of the composition; and/or

(ii) are selected from sulphate and sulphonate surfactants, preferably alkylbenzene sulphonates, alkyl sulphates, alkyl ether sulphates and mixtures thereof, more preferably a combination of alkylbenzene sulphonates and alkyl ether sulphates in particular a combination of alkylbenzenesulphonates in quantities of 10 to 25 wt.%, preferably 12 to 20 wt.%, particularly preferably 14 to 18 wt.%, and alkyl ether sulphates in quantities of 2 to 10 wt.%, in particular 3 to 8 wt.%.

3. The isotropic liquid detergent of claim 1 or 2, **characterized in that** the surfactant(s) N

(i) are contained in the composition at a concentration of 5 to 50, preferably 5 to 25, % by weight, based on the total weight of the composition; and/or

(ii) are selected from fatty alcohol alkoxyates, in particular those containing up to 7EO.

4. Isotropic liquid detergent according to any of the preceding claims, **characterized in that** the surfactant N1 is selected from alkylpolyglycosides and N-alkylgluconamides, preferably from the group consisting of n-decyl- or n-dodecyl- β - Δ -maltoside, n-octyl-, 2-ethylhexyl-, n-decyl- or n-dodecyl- β -D-glucoside, n-octyl-, 2-ethylhexyl-, n-decyl- or n-dodecyl- α -D-glucoside, C₈₋₁₆, in particular C₈₋₁₀ or C₁₂₋₁₆ alkyl-oligo(1,4)-glucosides, N-octyl, N-decyl and N-dodecyl-D-gluconamide, and N,N-dialkyl-D-gluconamides, in particular N-C₈₋₁₈-alkyl-N-methyl-D-gluconamides.

5. Isotropic liquid detergent according to any of the preceding claims, **characterized in that** the concentration of the surfactant N1 is from 2 to 10% by weight and/or the amount of the surfactant N is from 5 to 20% by weight, based on the total weight of the detergent, preferably from 2 to 8% by weight of N1 and from 5 to 15% by weight of N.

6. Isotropic liquid detergent according to any of the preceding claims, **characterized in that** the ratio of the total amount of N + N1 to the total amount of anionic surfactants A is 5:1 to 1:5, in particular 2:1 to 1:5 at a total surfactant content of 30% by weight, 5:2 to 1:6, in particular 4:3 to 1:6 at a total surfactant content of >30 to 35% by weight, 5:3 to 1:7, in particular 1:1 to 1:3, at a total surfactant content of >35 to 40% by weight, 5:4 to 1:8, in particular 4:5 to 2:7 at a total surfactant content of >40 to 45 by weight, 1 :1 to 1 :9, in particular 2:3 to 1 :4 at a total surfactant content of >45 to 50% by weight, 5:6 to 1:10, in particular 4:7 to 2:9 at a total surfactant content of >50 to 55% by weight, 5:7

EP 3 472 290 B1

to 1:11, in particular 1:2 to 1:5, at a total surfactant content of >55 to 60% by weight, 5:8 and 1:12, in particular 4:9 to 2:11, at a total surfactant content of >60 to 65% by weight, and 5:9 to 1:13, in particular from 2:5 to 1:6, at a total surfactant content of >65 to 70% by weight.

- 5 7. The isotropic liquid detergent composition according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the polymeric compound P is present in the composition at a concentration of from 1 to 20% by weight, preferably from 1 to 10% by weight, based on the total weight of the composition.
- 10 8. Liquid detergent composition according to one of the claims 1 to 7, **characterized in that** the composition
- (1) contains at least one enzyme; and/or
- (2) additionally comprises at least one other component selected from the group consisting of builders, bleaches, electrolytes, perfumes, perfume carriers, fluorescent agents, dyes, hydrotropes, foam inhibitors, silicone oils, greying inhibitors, anti-shrinkage agents, anti-crease agents, contains antimicrobial agents, germicides, fungi-
- 15 cides, antioxidants, preservatives, corrosion inhibitors, antistatic agents, bittering agents, ironing aids, sealing and impregnating agents, swelling and gliding agents, softening components, pH adjusting agents and UV absorbers
9. Use of a liquid detergent according to any of claims 1 to 8 for washing textiles.
- 20 10. Method for cleaning textiles, **characterized in that** a liquid detergent according to one of claims 1 to 8 is used in at least one step of the method.

25 Revendications

1. Détergent liquide isotrope dont la concentration totale en agents de surface est d'au moins 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence dans la plage de 30 à 70 % en poids, de préférence encore de 35 à 60 % en poids, comprenant, par rapport au poids total de la composition,
- 30 (A) au moins 20 % en poids, d'au moins un agent tensioactif anionique A,
- (B) au moins 5 % en poids d'au moins un agent tensioactif non ionique N ayant une valeur HLB selon Griffin ≤ 12 ;
- (C) au moins 2 % en poids d'au moins un agent tensioactif non ionique, amphotère ou zwitterionique N1, qui, s'il s'agit d'un agent tensioactif non ionique, présente une valeur HLB selon Griffin > 12 ou, s'il s'agit d'un agent tensioactif amphotère ou zwitterionique, présente une valeur HLB selon Davies > 5 , le rapport pondéral de N1 à N étant ≤ 1 ; et
- 35 (D) au moins 1 % en poids d'au moins un composé polymère P choisi parmi les polymères libérant des salissures (SRP; Soil-Release Polymers), les inhibiteurs de transfert de couleur (DTI) et les agents antiredéposition, en particulier un SRP et éventuellement un DTI.
- 40 2. Détergent liquide isotrope selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le au moins un agent tensioactif anionique A
- (i) sont contenus dans la composition à une concentration de 20 à 65 % en poids, de préférence de 20 à 55 % en poids, par rapport au poids total de la composition; et/ou
- 45 (ii) sont choisis parmi les tensioactifs sulfates et sulfonates, de préférence les alkylbenzènesulfonates, les alkylsulfates, les alkyléthersulfates et leurs mélanges, de préférence encore une combinaison d'alkylbenzènesulfonates et d'alkyléthersulfates, en particulier une combinaison d'alkylbenzènesulfonates en quantités de 10 à 25 % en poids, de préférence de 12 à 20 % en poids, de manière particulièrement préférée de 14 à 18 % en poids, et d'alkyléthersulfates en quantités de 2 à 10 % en poids, en particulier de 3 à 8 % en poids.
- 50 3. Détergent liquide isotrope selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le ou les agents tensioactifs N
- (i) sont contenus dans la composition à une concentration de 5 à 50, de préférence de 5 à 25 % en poids, par rapport au poids total de la composition; et/ou
- 55 (ii) sont choisis parmi les alcoxyates d'alcools gras, en particulier ceux contenant jusqu'à 7EO.
4. Détergent liquide isotrope selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le ten-

EP 3 472 290 B1

sioactif N1 est choisi parmi les alkylpolyglycosides et les N-alkylgluconamides, de préférence dans le groupe constitué par n-décyl- ou n-dodécyl β -D-maltoside, n-octyl-, 2-éthylhexyl-, n-décyl- ou n-dodécyl- β -D-glucoside, n-octyl-, 2-éthylhexyl-, n-décyl- ou n-Dodecyl- α -D-glucoside, les alkyl-oligo(1,4)-glucosides en C₈₋₁₆, en particulier en C₈₋₁₀ ou C₁₂₋₁₆, le N-octyl, le N-décyl et le N-dodécyl-D-gluconamide, et les N,N-dialkyl-D-gluconamides, en particulier les N-alkyl en C₈₋₁₈-N-méthyl-D-gluconamides.

5
10
5. Détergent liquide isotrope selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la concentration de l'agent tensioactif N1 est de 2 à 10 % en poids et/ou la quantité de l'agent tensioactif N est de 5 à 20 % en poids, par rapport au poids total du détergent, de préférence de 2 à 8 % en poids de N1 et de 5 à 15 % en poids de N.

15
20
6. Détergent liquide isotrope selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le rapport entre la quantité totale de N + N1 et la quantité totale d'agents tensioactifs anioniques A est de 5:1 à 1:5, en particulier de 2:1 à 1:5 pour une teneur totale en agents tensioactifs de 30 % en poids, de 5:2 à 1:6, en particulier de 4:3 à 1:6, pour une teneur totale en agents tensioactifs de >30 à 35 % en poids, de 5:3 à 1:7, en particulier de 1:1 à 1:3, pour une teneur totale en agents tensioactifs de >35 à 40 % en poids, de 5:4 à 1:8, en particulier de 4:5 à 2:7, pour une teneur totale en agents tensioactifs de >40 à 45 % en poids, de 1:1 à 1:9, en particulier de 2:3 à 1:4, pour une teneur totale en agents tensioactifs de >45 à 50 % en poids, de 5:6 à 1:10, en particulier de 4:7 à 2:9, pour une teneur totale en agents tensioactifs de >50 à 55 % en poids, de 5:7 à 1:11, en particulier de 1:2 à 1:5, pour une teneur totale en agents tensioactifs de >55 à 60 % en poids, de 5:8 et 1:12, en particulier 4:9 à 2:11, pour une teneur totale en agents tensioactifs de >60 à 65 % en poids, et de 5:9 à 1:13, en particulier de 2:5 à 1:6, pour une teneur totale en agents tensioactifs de >65 à 70 % en poids.

25
7. Détergent liquide isotrope selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le composé polymère P est présent dans la composition à une concentration de 1 à 20 % en poids, de préférence de 1 à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

8. Agent de lavage liquide selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'agent

30 (1) contient au moins une enzyme; et/ou

(2) en outre au moins un autre composant choisi dans le groupe constitué par les adjuvants, les agents de blanchiment, les électrolytes, les parfums, les supports de parfum, les agents fluorescents, les colorants, les hydrotropes, les inhibiteurs de mousse, les huiles de silicone, les inhibiteurs de grisaillement, les agents anti-rétrécissement, les agents anti-froissage, contient des agents antimicrobiens, des germicides, des fongicides, des antioxydants, des conservateurs, des inhibiteurs de corrosion, des antistatiques, des agents amers, des

35 auxiliaires de repassage, des agents de phobage et d'imprégnation, des agents de fixation par gonflement et glissement, des composants adoucissants, des agents de réglage du pH ainsi que des absorbeurs d'UV.

9. Utilisation d'un agent de lavage liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 pour le lavage de textiles.

40
10. Procédé de nettoyage de textiles, **caractérisé en ce que**, dans au moins une étape du procédé, on utilise un agent de lavage liquide selon l'une des revendications 1 à 8.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2013092049 A [0003]
- WO 2013092052 A [0003]
- DE 10153183 [0003]
- DE 102005015328 [0003]
- DE 2527793 [0003]
- WO 2009153184 A1 [0082]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **GRIFFIN, WC.** Classification of surface active agents by HLB. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, vol. 1, 1949 [0063]
- **J.T. DAVIES.** A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent. *Proceedings of Second International Congress Surface Activity*, vol. 1957, 426 [0066]