



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 18 855 T2 2005.07.21

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 131 397 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 18 855.5

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/27200

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 965 824.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 00/29535

(86) PCT-Anmeldetag: 16.11.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 25.05.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 12.09.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 21.07.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 21.07.2005

(51) Int Cl.⁷: C11D 3/386

C11D 3/395, C11D 7/42, C11D 7/54

(30) Unionspriorität:

108547 P 16.11.1998 US

(73) Patentinhaber:

The Procter & Gamble Company, Cincinnati, Ohio,
US

(74) Vertreter:

TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(72) Erfinder:

MCKENZIE, Lynne, Kristen, Mason, US;
SCHEPER, Michael, William, Lawrenceburg, US;
THOEN, Arthur, Christiaan, West Chester, US;
KASTURI, Chandrika, Cincinnati, US

(54) Bezeichnung: REINIGUNGSPRODUKT, WELCHES SCHALL- ODER ULTRASCHALLWELLEN VERWENDET

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft im Allgemeinen Zusammensetzungen, Produktkits, Vorrichtungen und Verfahren zum Entfernen unter Verwendung von Schall- oder Ultraschallwellen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Ultraschall-Reinigung ist ein gut bekanntes Reinigungsverfahren in der Industrie. Zum Beispiel wird es verwendet, um elektronische Bestandteile nach oder während des Eintauchens in Reinigungslösung, wie azeotrope Mischungen von Fluorkohlenstoffen, zu reinigen.

[0003] In der EP-A-0 320 852, veröffentlicht am 21. Juni 1989, wird ein Verfahren zum Waschen von Hochpräzisionsvorrichtungen, wie Halbleitervorrichtungen, beschrieben, indem sie in eine wässrige Enzymlösung getaucht werden und vorzugsweise eine Ultraschallwelle auf die wässrige Enzymlösung angewandt wird.

[0004] Es wird auch in geringem Maß im häuslichen Bereich bei der Mundhygiene, wie in Ultraschall-Zahnbürsten, angewandt. Allerdings hat die Ultraschall-Reinigung nicht viel Akzeptanz im häuslichen Bereich über diese begrenzte Anwendung hinaus gefunden.

[0005] Während Ultraschallwellen eine gute Reinigung in diesen begrenzten Anwendungen vorweisen, hat es keinen wirklichen Durchbruch bezüglich Reinigungsleistung bei der Kombination von Ultraschall- oder Schallwellen-Energie mit herkömmlichen Reinigungsmittelzusätzen gegeben. Es sind viele und verschiedene Kombinationen ausprobiert worden, die entweder in unbedeutenden Reinigungsnutzen oder zusätzlichen Problemen resultierten, was jeden Nutzen unpraktikabel macht.

[0006] Dementsprechend bleibt im Stand der Technik die Suche nach einem Reinigungsbestandteil oder -bestandteilen, die überraschenderweise und unerwartet eine bessere Reinigung vorsehen, wenn sie in Verbindung mit Ultraschall- oder Schallwellen-Energie verwendet wird/werden.

STAND DER TECHNIK

[0007] US-Patente Nr. 5 464 477, Nr. 5 529 788, Nr. 4 308 229, Nr. 4 448 750; WO 94/07989, WO 97/16263, WO 94/23852, WO 93/06947; GB-Patent Nr. 2 204 321; EP-Patent Nr. 258 816; DE-Patent Nr. 4 100 682, JP-Patente Nr. 10036892 und Nr. 08157888.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Es ist nun überraschenderweise dieser bestimmte spezielle Bestandteil oder die Bestandteile gefunden worden, die die überraschenderweise und unerwartete bessere Reinigungsleistung vorsehen, wenn sie in Verbindung mit Ultraschall- oder Schallwellen-Energie verwendet werden. Diese Reinigungsbestandteile werden durch Ultraschallwellen verstärkte Reinigungsmittel genannt und sind gewählt aus Bleichkatalysatoren, Amylaseenzymen und Mischungen hiervon.

[0009] Die vorliegende Erfindung schließt Ultraschall-Reinigungsvorrichtungen ein, welche umfassen:

- (a) eine Reinigungszusammensetzung, die ein Ultraschall verstärktes Reinigungsmittel umfasst, das gewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Amylaseenzym, Bleichkatalysator und Mischungen hiervon; und
- (b) eine Schall- oder Ultraschallwellen-Generationsquelle zum Vorsehen von Schall- oder Ultraschallwellen, wobei die Quelle eine handgehaltene Vibrations-Ultraschallvorrichtung mit einem Reinigungskopf an einem distalen Ende der Vorrichtung ist.

[0010] Die vorliegende Erfindung umfasst auch ein Verfahren zur Entfernung von zähem Nahrungsmittel von einer harten Oberfläche, welches die Schritte umfasst:

- (i) Aufbringen einer wirksamen Menge einer Reinigungszusammensetzung auf das zähe Nahrungsmittel auf der harten Oberfläche, wobei die Reinigungszusammensetzung ein durch Ultraschall verstärktes Reinigungsmittel umfasst, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Amylaseenzym, Bleichkatalysator und Mischungen hiervon; und
- (ii) Aufbringen von Schall- oder Ultraschallwellen auf das zähe Nahrungsmittel, um so das zähe Nahrungsmittel von der harten Oberfläche zu entfernen, wobei die Ultraschallquelle eine handgehaltene Vibra-

tions-Ultraschallvorrichtung mit einem Reinigungskopf an einem distalen Ende der Vorrichtung ist.

[0011] Verfahren zur Dispensierung einer flüssigen Reinigungszusammensetzung auf eine zu reinigende harte Oberfläche, wobei die Vorrichtung gemäß jedem der Ansprüche 1 bis 4 zusammen darin die flüssige Reinigungszusammensetzung und die Schall- oder Ultraschallquelle enthält, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:

regulierte Dispensierung der flüssigen Reinigungszusammensetzung auf die harte zu reinigende Oberfläche; und gleichzeitiges AuAufbringen von Schall- oder Ultraschallwellen darauf.

[0012] Wie hierin verwendet, bedeutet der Ausdruck „Ultraschallwellen“ mechanische Druck- oder Spannungswellen, die sich durch jedes materielle Medium ausbreiten können, wobei die Frequenzspektra dieser Wellen von ein paar Umdrehungen/Sekunde (Hz) bis zu ein paar Milliarden Hz reichen können.

[0013] Sämtliche Prozentzahlen, Verhältnisse und Anteile hierin sind in Gewichtsprozent, wenn nicht anders angegeben ist.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

[0014] Die [Fig. 1](#) ist eine perspektivische Ansicht einer handgehaltenen Ultraschallvorrichtung mit einem Reinigungslösungs-Speichermedium, das geeignet ist, um abnehmbar in der Vorrichtung angebracht zu sein. Ebenso gezeigt werden ein abnehmbar angebrachter Reinigungskopf und ein zusätzliches Reinigungslösungs-Speichermedium.

[0015] Die [Fig. 2](#) ist eine perspektivische Ansicht von zwei verschiedenen handgehaltenen federförmigen Ultraschall-Vorrichtungen, die in der Erfindung verwendet werden, um Ultraschallwellen auf einen Fleck oder eine Verschmutzung aufzubringen.

[0016] Die [Fig. 3](#) ist eine perspektivische Ansicht einer handgehaltenen stiftförmigen Ultraschall-Vorrichtung, die beim AuAufbringen von Ultraschallwellen auf eine Verschmutzung dargestellt ist.

[0017] Die [Fig. 4](#) ist eine perspektivische Ansicht einer Ultraschall-Vorrichtung, die in der Erfindung verwendet wird, um Ultraschallwellen auf einen Fleck oder eine Verschmutzung aufzubringen. Der Ultraschallwellen-Generator und die Energiequelle befinden sich in einem zweiten Gehäuse, welches mit dem Reinigungskopf verbunden ist, der in einem ersten Gehäuse untergebracht ist.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0018] Wie eingangs festgestellt wurde, schließt die Erfindung auch Ultraschall-Reinigungsprodukte ein, die umfassen:

(a) eine Reinigungszusammensetzung, vorzugsweise eine Flüssigkeit oder ein Gel, welche ein durch Ultraschall verstärktes Reinigungsmittel umfasst, das gewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Amylaseenzym, Bleichkatalysator und Mischungen hiervon; und

(b) eine Schall- oder Ultraschallwellen-Generationsquelle zum Vorsehen von Schall- oder Ultraschallwellen, wobei die Quelle eine handgehaltene Vibrations-Ultraschallvorrichtung mit einem Reinigungskopf an einem distalen Ende der Vorrichtung ist.

[0019] Vorzugsweise sind die durch Ultraschall verstärkten Reinigungsmittel in der Reinigungszusammensetzung in einer wirksamen Menge vorhanden, stärker vorzugsweise von 0,0001 Gew.-% bis 40 Gew.-%, noch stärker vorzugsweise von 0,001 Gew.-% bis 20 Gew.-%, noch stärker vorzugsweise von 0,005 Gew.-% bis 10 Gew.-% und noch stärker vorzugsweise von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%. Man hat überraschenderweise herausgefunden, dass diese Ultraschall verstärkten Reinigungsmittel eine erhöhte Reinigungsleistung liefern, wenn sie beim Reinigen in Verbindung mit Ultraschall- oder Schallenergie verwendet werden. Diese Reinigungszusammensetzungen können zusätzliche Reinigungszusätze umfassen, und diese werden hierin nachfolgend ausführlicher an Beispielen erläutert.

[0020] In einem anderen Aspekt kann die Reinigungszusammensetzung eine Handgeschriftpul-Zusammensetzung (eine so genannte LDL), ein Reiniger für harte Oberflächen, eine Zusammensetzung für Geschirrspülmaschinen sein. Alternativ könnte die Reinigungszusammensetzung eine Zusammensetzung sein, die speziell formuliert wurde für die Verwendung bei der Reinigung mit Ultraschall, einer so genannten UCC oder Ultraschall-Reinigungszusammensetzungen. Darüber hinaus könnte die Reinigungszusammensetzung einfach ein

Ultraschall verstärktes Reinigungsmittel allein oder mit einem oder mehreren herkömmlichen Reinigungsmitteln sein, die keiner dieser eingangs erwähnten herkömmlichen Reinigungszusammensetzungen ähnlich sind.

[0021] Die Reinigungszusammensetzung in der Ultraschall-Reinigungsvorrichtung kann sich beispielsweise in einem Speichermedium in der Ultraschallvorrichtung, in einem anderen Behälter im gleichen Produkt befinden und so gestaltet sein, dass sie dem Speichermedium in der Ultraschall-Vorrichtung vor der Verwendung zugegeben wird; dass sie sich in einem anderen Behälter in dem gleichen Produkt befindet und direkt auf die zu reinigende Oberfläche zugegeben wird; dass sie sich in einem anderen Behälter in dem gleichen Produkt befindet und in eine wässrige Lösung überführt wird, in die die Oberfläche getaucht wird, in einem anderen Behälter in dem gleichen Produkt und vom Verwender von einem anderen Behälter auf die Reinigungsfläche der Ultraschall-Vorrichtung entweder pur oder als wässrige Lösung angewandt wird, oder dass sie sich in einem anderen Behälter im gleichen Produkt als wässrige Lösung befindet. Diese sind bloß einige mögliche Beispiele und sollen nicht beschränkend sein.

[0022] In einem Aspekt ist das Ultraschall verstärkte Reinigungsmittel ein Bleichkatalysator und wird bevorzugt gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Mangan-Bleichkatalysatoren, Kobalt-Bleichkatalysatoren, Eisen-Bleichkatalysatoren und Mischungen hiervon.

[0023] Man geht davon aus, ohne dass man an eine Theorie gebunden sein möchte, dass die Ultraschallenergie die Rehydratisierung der Verschmutzung verbessert und sie damit besser zu reinigen ist. Es wird davon ausgegangen, dass dies erreicht wird, indem der Oberflächenbereich der Emulsion erhöht wird, indem entweder Risse gebildet werden oder die Größe der bereits vorhandenen Risse in der Verschmutzung vergrößert wird. Dies gibt der Reinigungslösung einen größeren Oberflächenbereich zur Rehydratisierung der Verschmutzung.

[0024] Durch Verwendung dieser Zusammensetzung mit einer Ultraschall-Energiequelle können Flecken oder zähe Verschmutzungen ohne die Anwendung übermäßiger Kraft, Reiben, Druck oder andere Manipulation entfernt werden, durch die es zum Verschleiß auf dem verfleckten Material oder der Oberfläche kommt. Durch diese Vorgehensweise braucht der Anwender diese manuelle Energie nicht aufzubringen, um den Fleck zu beseitigen, was zur Bequemlichkeit des Benutzers beiträgt. Die Erfindung umfasst auch Verfahren, durch die diese Flecken oder Verschmutzungen entweder aus begrenzten Bereichen oder aus dem gesamten zu reinigenden Artikel entfernt werden.

[0025] Die vorliegende Anmeldung schließt auch Verfahren zum Waschen von Geschirr und harten Oberflächen ein, indem eine Lösung entweder pur oder in wässriger Lösung auf die von der Oberfläche zu entfernende Verschmutzung oder den Fleck aufgebracht wird, und Ultraschall- oder Schallwellen auf die Verschmutzung oder den Fleck vorgesehen werden. Darüber hinaus schließt die vorliegende Anwendung auch Verfahren zum Waschen von Geschirr ein, indem das Geschirr mit einer wässrigen Lösung kontaktiert wird, wie durch Eintauchen in eine wässrige Lösung, und anschließend Schall- oder Ultraschallwellen auf das verschmutzte Tafelgeschirr angewandt werden. Es wird bevorzugt, dass die Oberfläche eine harte Oberfläche ist. Eine „harte Oberfläche“ ist jede Oberfläche, die traditionell als hart angesehen wird, das heißt Tafelgeschirr, wie Teller, Gläser, Besteck, Töpfe und Pfannen, und sie schließt auch andere Oberflächen ein, wie Küchenarbeitsplatten, Spülen, Glas, Fenster, emaillierte Oberflächen, Metalloberflächen, Fliesen, Badewannen, Fußböden etc. Stärker vorzugsweise ist die harte Oberfläche Tafelgeschirr.

[0026] Es wird bevorzugt, dass diese Ultraschall-Reinigungsprodukte weiter Anweisungen zur Verwendung des Produkts umfassen. Ein bevorzugter Satz an Anweisungen umfasst die Schritte

- (i) Anwenden einer wirksamen Menge der Reinigungszusammensetzung auf die Oberfläche;
- (ii) Aufbringen von Schall- oder Ultraschallwellen auf die Oberfläche unter Verwendung der Vorrichtung; und
- (iii) optionales Spülen der Oberfläche mit einer wässrigen Lösung.

[0027] Ein anderer bevorzugter Satz von Anweisungen umfasst die Schritte:

- (i) Verwenden der Vorrichtung zum Aufbringen einer wirksamen Menge der Reinigungszusammensetzung auf die Oberfläche gleichzeitig und deckgleich mit dem Reinigungskopf
- (ii) Bewegen des Reinigungskopfes über die Oberfläche unter Beibehaltung des Kontakts dazu; und
- (iii) optionales Spülen der Oberfläche mit einer wässrigen Lösung.

[0028] Wie eingangs erwähnt, umfasst die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zum Entfernen von zähem Nahrungsmittel von einer harten Oberfläche, umfassend die folgenden Schritte:

- (i) Aufbringen einer wirksamen Menge einer Reinigerzusammensetzung auf das zähe Nahrungsmittel auf

der harten Oberfläche, wobei die Reinigungszusammensetzung ein durch Ultraschall verstärktes Reinigungsmittel umfasst, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Amylaseenzym, Bleichkatalysator und Mischungen hiervon; und

(ii) Aufbringen von Schall- oder Ultraschallwellen auf das zähe Nahrungsmittel, um so das zähe Nahrungsmittel von der harten Oberfläche zu entfernen; und

(iii) optionales Spülen der harten Oberfläche mit einer wässrigen Lösung.

[0029] Die Schritte (i) und (ii) werden gleichzeitig unter Verwendung einer Vorrichtung ausgeführt, die eine regulierte Dispensierung der flüssigen Reinigungszusammensetzung auf den Fleck erlaubt, während gleichzeitig Schall- oder Ultraschallwellen darauf aufgebracht werden.

[0030] Die Quelle von Ultraschall- oder Schallenergie oder -wellen kann von jeder geeigneten Quelle kommen. Eine Vielzahl von Schall- oder Ultraschallquellen kann in der Erfindung verwendet werden, nicht einschließlich Schall-Reinigungsbäder, die typischerweise zur Reinigung von Schmuck verwendet werden, und Schall-Zahnbürsten, die zum Reinigen von Zähnen verwendet werden, ebenfalls nicht einschließlich Becken oder Spülen, wie das Branson Ultrasonic Bath, Schallwellen-„Bälle“, die man in eine herkömmliche Spüle oder ein Becken gleiten lässt, wie den Sonic Wash Ball von "D&P Wash Machine", Körbe oder Netze, in die der zu reinigende Gegenstand gelegt wird, und diese werden dann in eine herkömmliche Spüle oder Becken gelegt.

[0031] Die Schall- oder Ultraschallquelle ist eine handgehaltene Vibrations-Ultraschallvorrichtung mit einem Reinigungskopf an einem distalen Ende der Vorrichtung. Die Ultraschall-Reinigungsvorrichtung umfasst die Reinigungszusammensetzung und die Schall- oder Ultraschallquelle, die zusammen darin enthalten ist, welche eine regulierte Dispergierung der Reinigungszusammensetzung auf eine harte zu reinigende Oberfläche gestattet, während gleichzeitig Schall- oder Ultraschallwellen darauf aufgebracht werden.

[0032] In einem Aspekt der vorliegenden Erfindung ist das akustische System, welches die Schall- oder Ultraschallwellen erzeugt, aus einem piezokeramischen Element oder Elementen hergestellt, typischerweise PZTs genannt, zusammen mit einem Akustikverstärker, der typischerweise als akustisches Horn oder Akustikwandler oder Sonotrode bezeichnet wird. Das gesamte akustische System ist so ausgelegt, dass es bei einer speziellen Frequenz und Leistung arbeitet und eine vorbestimmte Amplitude am Ende oder an der Spitze der Sonotrode vorsieht. Die Kombination des Sonotroden-Designs, die Amplitude, Frequenz und Leistung schreibt die Reinigungseffizienz vor. Weiter werden nicht alle Parameter unabhängig voneinander gewählt.

[0033] Mit Bezug auf das Design der Sonotrode sieht eine Vielzahl von unterschiedlichen Formen verbesserter Reinigungsnutzen vor. Eine spezielle Ausführungsform ist ein „Meißel“-Design, bei dem die Sonotrode am Ende spitz zuläuft, welches den zu beseitigenden Fleck/die Verschmutzung kontaktiert bzw. sich in unmittelbarer Nähe befindet. Typischerweise ist die Breite der Sonotrode viel geringer als ihre Länge. Zum Beispiel kann die Sonotrode 0,05 bis 5 mm breit und 10 bis 50 mm lang sein. In einer Ausführungsform wird die Reinigung verbessert, wenn die Sonotrode so gestaltet ist, dass sie eine gleiche Amplitude über die Sonotrodenklinge vorsieht. Allerdings gibt es andere Ausführungsformen, bei denen eine höher lokalisierte Amplitude bevorzugt wird. In einer Ausführungsform hat man überraschenderweise herausgefunden, dass eine Sonotrodenklinge in einer „Meißel“-Form, die bei 50 kHz, 30 Watt und 40 Micron läuft, signifikante Reinigungsnutzen vorsieht.

[0034] In einer anderen Ausführungsform hat man überraschenderweise herausgefunden, dass Sonotroden, die in einer „Scheiben-“ oder runden Form gestaltet sind, signifikante Reinigungsnutzen vorsehen. Diese Sonotroden-Ausführungsform hat typischerweise einen Scheibenradius von 10 bis 100 mm. Weiter kann die Sonotrode eine mehr dreidimensionale Erscheinungsform für den zu reinigenden Flecken/die Verschmutzung darstellen. Die Sonotrode kann die Form einer Halbkugel haben oder scheibenförmig sein mit Wellen oder Vertiefungen auf der Oberfläche. In einer anderen Ausführungsform kann die Sonotrode rechteckig sein, oval oder dreieckig geformt sein. Aufgrund von ergonomischen Überlegungen wird es vorgezogen, dass die Sonotrode gerundete Ecken hat. Jede dieser unterschiedlichen Ausführungsformen bietet einmalige Reinigungsmöglichkeiten. Außerdem ist es wichtig, dass die Masse der Sonotrode den gewünschten Reinigungsnutzen erreicht. Es ist überraschenderweise herausgefunden worden, dass die Sonotrode eine Masse zwischen 20 und 500 Gramm haben muss.

[0035] Weiter muss das Sonotroden-Material so gewählt sein, dass es die gewünschten akustischen Eigenschaften besitzt und auch mit der in der Reinigungsanwendung verwendeten Chemie kompatibel ist. Geeignete Materialien schließen Titan, Aluminium und Stahl, vorzugsweise gehärteten Stahl, ein. Weniger bevorzugt, aber akzeptabel für Reiniger, die im Wesentlichen frei von Bleichmitteln und Alkalinität sind, ist Aluminium.

[0036] In einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann das akustische System und insbesondere die Sonotrode umschlossen, umgeben oder in direkter Nähe von Zusatzmaterialien sein, die das Reinigungsverfahren unterstützen. Diese schließen Schwämme, Scheuerkissen, Stahlwollekissen, Non-Woven mit hoher Reibung und absorbierende natürliche und synthetische Materialien ein, sind aber nicht darauf beschränkt. Diese Zusatzmaterialien können bei der Reinigung helfen, indem sie die vom Ultraschall plus der Chemie gelösten Verschmutzungen und Flecken entfernen, und/oder sie können restliche Flecken absorbieren und/oder die Reinigungslösung in engem Kontakt mit dem Fleck oder der Verschmutzung halten, der/die in Kontakt mit der Ultraschallenergie steht. Optional können diese Zusatzkissen abnehmbar und/oder zum einmaligen Gebrauch sein.

[0037] Eine andere mögliche Ultraschall-Generationsvorrichtung ist die der gleichzeitig anhängigen US-Anmeldung Nr. 60/180.629, Registriernummer 7341 des Anwalts, eingereicht am 16. November 1998.

[0038] Das Wandlermedium oszilliert bei einer Frequenz von 100 Hz bis 20.000 kHz, stärker vorzugsweise von 100 Hz bis 10.000 kHz, stärker vorzugsweise von 150 Hz bis 2000 kHz, stärker vorzugsweise von 150 Hz bis 1.000 kHz, stärker vorzugsweise von 150 Hz bis 100 kHz, stärker vorzugsweise von 200 Hz bis 50 kHz. Es wird bevorzugt, dass die durchschnittliche Frequenz von 1.000 Hz bis 100 kHz, stärker vorzugsweise von 10.000 Hz bis 70 kHz beträgt. Es wird auch bevorzugt, dass die Vorrichtung einen Leistungsoutput pro Oberflächenbereichs-Einheit des Reinigungskopfes von mindestens 0,02 Watt/cm², stärker vorzugsweise mindestens 0,05 Watt/cm², noch stärker vorzugsweise mindestens 0,07 Watt/cm², noch stärker vorzugsweise noch mindestens 0,08 Watt/cm² vorsieht.

[0039] Typische Behandlungszeiten reichen von 1 Sekunde bis 5 Minuten, typischer von 20 Sekunden bis 2 Minuten und am typischsten von 30 Sekunden bis 1 Minute, obwohl die Behandlungszeiten mit dem Schweregrad des Fleckes oder der Zähigkeit der Verschmutzung variieren werden. Die Schall- oder Ultraschallquellen-Vorrichtung kann ein Vibrationsschall- oder Ultraschallgenerator, ein Torsionswellen- oder -ultraschallwellen-Generator oder ein Axialwellen- oder -ultraschallwellen-Generator dahingehend sein, als die von diesen Schall- oder Ultraschallquellen erzeugten Schockwellen die tatsächliche Reinigung oder das Lösen des Flecks auf der Textilie vornehmen, ungeachtet des Mechanismus, durch den die Schall- oder Ultraschall-Schockwellen erzeugt werden. Die Schallwellen oder Ultraschallwellen erzeugende Vorrichtung kann batteriebetrieben oder vom Einstektyp sein.

Reinigungszusammensetzungen

[0040] Die Zusammensetzungen hierin schließen ein oder mehrere Ultraschall verstärkte Reinigungsmittel ein. Es wird bevorzugt, dass die Zusammensetzungen weiter einen oder mehrere herkömmliche Reinigungsmittel enthalten, um die Reinigungsleistung, die Behandlung des zu reinigenden Substrats zu unterstützen oder zu verstärken, oder um das äußere Erscheinungsbild der Waschmittelzusammensetzung (z. B. Duftstoffe, Farbmittel, Farbstoffe etc.) zu modifizieren. Die folgenden sind veranschaulichende Beispiele dieser Zusatzmaterialien.

[0041] Durch Ultraschall verstärkte Reinigungsmittel – diese sind gewählt aus Amylaseenzyme, Bleichkatalysatoren und Mischungen hiervon. Diese durch Ultraschall verstärkten Reinigungsmittel können optional mit einem oder mehreren herkömmlichen Reinigungsmittelzusätzen kombiniert werden.

[0042] Amylase – Amylasen (α und/oder β) können für das Entfernen von Flecken auf Kohlehydrat-Basis eingeschlossen sein. Geeignete Amylasen sind Termamyl® (Novo Nordisk), Fungamyl® und BAN® (Novo Nordisk). Die Enzyme können jeden geeigneten Ursprung haben, wie von Gemüse, Tieren, Bakterien, Pilzen und Hefen stammen. Amylaseenzyme sind normalerweise in die Reinigungszusammensetzung in Anteilen von 0,0001 Gew.-% bis 2 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,5 Gew.-%, stärker bevorzugt von 0,0005 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, noch stärker vorzugsweise von 0,001 Gew.-% bis 0,05 Gew.-% aktiven Enzyms der Reinigungszusammensetzung eingebaut.

[0043] Amylaseenzyme schließen auch die in der WO95/26397 und in der ebenfalls anhängigen Anmeldung von Novo Nordisk PCT/DK96/00056 beschriebenen ein. Andere spezielle Amylaseenzyme für die Verwendung in den Reinigungszusammensetzungen der vorliegenden Erfindung schließen deshalb ein: (a) α -Amylasen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie eine spezifische Aktivität haben, die mindestens 25% höher ist als die spezifische Aktivität von Termamyl® bei einer Temperaturbandbreite von 25°C bis 55°C und bei einem pH-Wert im Bereich von 8 bis 10, gemessen mit der Phadebas® α -Amylase-Aktivitätsanalyse. Diese Phadebas® α -Amylase-Aktivitätsanalyse wird auf den Seiten 9-10, WO95/26397 beschrieben.

(b) α -Amylasen gemäß (a), welche die Aminosequenz umfassen, die in den SEQ ID-Auflistungen in der oben genannten Literaturangabe dargestellt sind, oder eine α -Amylase, die mindestens 80% homolog mit der Aminosäurefrequenz ist, welche in der SEQ ID-Auflistung dargestellt ist.
 (c) α -Amylasen gemäß (a), die von einer alkalophilen *Bacillus*-Spezies erhalten wurde, welche die folgende Aminosequenz im N-Terminus enthält:
 His-His-Asn-Gly-Thr-Asn-Gly-Thr-Met-Met-Gln-Tyr-Phe-Glu-Trp-Tyr-Leu-Pro-Asn-Asp.

[0044] Ein Polypeptid wird als X% homolog mit der Stammamylase betrachtet, wenn ein Vergleich der entsprechenden Aminosäuresequenzen, durchgeführt via Algorhythmen, wie die von Lipman und Pearson in *Science* 227, 1985, S. 1435 beschriebene, eine Identität von X% enthüllt

(d) α -Amylasen gemäß (a-c), wobei die α -Amylase von einer alkalophilen *Bacillus*-Spezies erhalten werden kann; und insbesondere von einem der Stämme NCIB 12289, NCIB 12512, NCIB 12513 und DSM 935.

[0045] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung soll mit dem Ausdruck "erhältlich von" nicht nur auf eine von einem *Bacillus*-Stamm erzeugte Amylase hingewiesen werden, sondern auch auf eine durch eine DNA-Sequenz codierte Amylase, die von diesem *Bacillus*-Stamm isoliert wurde und in einem Wirtsorganismus erzeugt wurde, der mit der DNA-Sequenz transformiert wurde.

(e) α -Amylase, die eine positive immunologische Kreuzreaktivität mit Antikörpern zeigt, welche gegen eine α -Amylase mit einer Aminosäuresequenz gezüchtet wurde, die den α -Amylasen (a-d) jeweils entsprechen.

(f) Varianten der folgenden Stamm- α -Amylasen, die (i) eine der gezeigten Aminosäuresequenzen haben, die den α -Amylasen in (a-e) jeweils entsprechen, oder (ii) die mindestens 80% Homologie mit einer oder mehrerer der Aminosäuresequenzen aufweisen und/oder immunologische Kreuzreaktivität mit einem Antikörper zeigen, der gegen eine α -Amylase mit einer der Aminosäuresequenzen gezüchtet wurde und/oder durch eine DNA-Sequenz codiert ist, die mit der gleichen Sonde hybridisiert ist wie eine DNA-Sequenz, die eine α -Amylase mit einer der Aminosäuresequenz codiert; wobei die Varianten vorliegen:

1. mindestens ein Aminosäurerest der Stamm- α -Amylase wurde entfernt; und/oder
2. mindestens ein Aminosäurerest der Stamm- α -Amylase wurde durch einen verschiedenen Aminosäurerest ersetzt; und/oder
3. mindestens ein Aminosäurerest wurde relativ zu der Stamm- α -Amylase eingesetzt; wobei die Variante eine α -Amylaseaktivität hat und mindestens eine der folgenden Eigenschaften relativ zu der Stamm- α -Amylase hat: erhöhte Wärmestabilität, erhöhte Stabilität gegenüber Oxidation, verminderter Ca-Ionenabhängigkeit, erhöhte Stabilität und/oder α -amylolytische Aktivität bei neutralen bis relativ hohen pH-Werten, erhöhte α -amylolytische Aktivität bei relativ hoher Temperatur und Zunahme oder Abnahme des isoelektrischen Punktes (pI), um so besser zu dem pI-Wert für die α -Amylase-Variante zu dem pH des Mediums zu passen.

[0046] Die Varianten sind in der Patentanmeldung PCT/DK96/00056 beschrieben.

[0047] Andere hierin geeignete Amylasen schließen zum Beispiel α -Amylasen ein, die im GB-Patent Nr.

[0048] 1 296 839 von Novo; RAPIDASE[®], International Bio-Synthetics, Inc. und TERMAMYL[®], Novo, beschrieben werden. FUNGAMYL[®] von Novo ist besonders brauchbar. Eine technische Modifizierung von Enzymen für verbesserte Stabilität, z. B. oxidative Stabilität, ist bekannt. Siehe zum Beispiel *J. Biological Chem.*, Bd. 260, Nr. 11, Juni 1985, S. 6518-6521. Bestimmte bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Zusammensetzungen können Amylasen mit verbesserter Stabilität in Reinigungsmitteln verwenden, wie Geschirrspülmaschinen-Reinigerarten, insbesondere verbesserte oxidative Stabilität, wie 1993 gegen einen Referenzpunkt von TERMAMYL[®] bei kommerzieller Verwendung gemessen. Diese bevorzugten Amylasen hierin haben das gemeinsame Merkmal, „stabilitätsverstärkte“ Amylasen zu sein, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie zu einem Minimum eine messbare Verbesserung in einem oder mehreren der folgenden haben: oxidative Stabilität, z. B. gegenüber Wasserstoffperoxid/Tetraacetylethylenediamin in gepufferter Lösung bei einem pH von 9-10; Wärmestabilität, z. B. bei üblichen Waschtemperaturen wie etwa 60°C; oder alkalische Stabilität, z. B. bei einem pH von etwa 8 bis etwa 11, gemessen gegenüber der oben identifizierten Referenzpunkt-Amylase. Stabilität kann unter Anwendung jedes im Stand der Technik beschriebenen technischen Tests gemessen werden. Siehe zum Beispiel in der WO 9402597 beschriebene Literaturhinweise. Stabilitätsverstärkte Amylasen können von Novo oder von Genencor International erhalten werden. Eine Klasse von stark bevorzugten Amylasen hierin haben gemein, dass ihre Herleitung unter Verwendung von site-directed-Mutagenese von einer oder mehrerer der *Bacillus*-Amylasen, insbesondere der *Bacillus*- α -Amylasen, erfolgt, ungeachtet, ob ein, zwei oder mehrere Amylasenstämme die direkten Vorläufer sind. Oxidative stabilitiesverstärkte Amylasen gegenüber den oben identifizierten Referenzamylasen sind bevorzugt für die Verwendung, insbesondere für das Bleichen, stärker bevorzugt das Sauerstoffbleichen im Unterschied zum Chlorbleichen, von Waschmittelzu-

sammensetzungen hierin. Diese bevorzugten Amylasen schließen (a) eine Amylase gemäß der hierin vorangehenden eingeschlossenen WO 9402597, Novo, 3. Februar 1994 ein, wie weiter durch einen Mutanten veranschaulicht, in dem eine Substitution unter Verwendung von Alanin oder Threonin, vorzugsweise Threonin, des Methioninrests vorgenommen wird, der sich an Position 197 der *B. licheniformis* alpha-Amylase, bekannt als TERMAMYL®, befindet, oder die homologe Positionsvariation einer ähnlichen Stamm-Amylase, wie *B. amyloliquefaciens*, *B. subtilis* oder *B. stearothermophilus*; (b) stabilitätsverstärkte Amylasen, wie von Genencor International in einer Abhandlung mit dem Titel „Oxidatively Resistant alpha-Amylases“ beschrieben, das auf dem 207. Nationalen Meeting der American Chemical Society, welches vom 13. – 17. März 1994 stattfand, von C. Mitchinson vorgestellt wurde. Darin wurde festgestellt, dass Bleichmittel in Reinigungsmitteln für Geschirrspülmaschinen alpha-Amylasen deaktivieren, dass aber Amylasen mit verbesserter oxidativer Stabilität von Genencor aus *B. licheniformis* NCIB8061 hergestellt wurden. Methionin (Met) wurde als der am wahrscheinlichsten zu modifizierende Rest identifiziert. Met wurde eins nach dem anderen an den Positionen 8, 15, 197, 256, 304, 366 und 438 ersetzt, was zu speziellen Mutanten führte, wobei M197L und M197T besonders wichtig waren und die M197T-Variante die am stabilsten ausgedrückte Variante war. Die Stabilität wurde in CASCA-DE® und SUNLIGHT® gemessen; (c) besonders bevorzugte Amylasen hierin schließen Amylasevarianten ein, die eine zusätzliche Modifikation im sofortigen Stamm haben, wie in der WO 9510603 A beschrieben, und sind vom Patentgeber Novo als DURAMYL® erhältlich. Andere besonders bevorzugte oxidative stabilitätsverstärkte Amylasen schließen die in der WO 9418314, an Genencor International erteilt, und WO 9402597, an Novo erteilt, beschriebenen ein. Jede andere oxidative stabilitätsverstärkte Amylase kann zum Beispiel so verwendet werden, als sei sie von site-directed-Mutagenese von bekannten chimären, hybriden oder einfachen Mutanten-Stamm-Formen von erhältlichen Amylasen hergeleitet. Andere bevorzugte Enzymmodifikationen sind zugänglich. Siehe WO 9509909 A, von Novo.

[0049] Bleichkatalysatoren – Die Zusammensetzungen und Verfahren der vorliegenden Erfindung verwenden metallhaltige Bleichkatalysatoren, welche wirksam zur Verwendung in ADD-Zusammensetzungen sind. Bevorzugt werden Mangan- und Kobalt-enthaltende Bleichkatalysatoren.

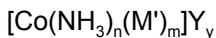
[0050] Ein Typ von metallhaltigem Bleichkatalysator ist ein Katalysatorsystem, umfassend ein Übergangsmetallkation von definierter bleichkatalytischer Aktivität, wie Kupfer-, Eisen-, Titan-, Ruthenium-, Wolfram-, Molybdän- oder Mangan-Kationen, ein Hilfsmetallkation mit geringer oder keiner bleichkatalytischer Aktivität, wie Zink- oder Aluminiumkationen, und ein Maskierungsmittel mit definierten Stabilitätskonstanten für die katalytischen und Hilfsmetallkationen, insbesondere Ethylendiamintetraessigsäure, Ethylendiamintetra(methyleuphosphonsäure) und wasserlösliche Salze hiervon. Derartige Katalysatoren werden im U.S.-Patent 4 430 243 offenbart.

[0051] Andere Typen von Bleichkatalysatoren schließen die Mangan-basierenden Komplexe, offenbart im U.S.-Pat. 5 246 621 und U.S.-Pat. 5 244 594 ein. Bevorzugte Beispiele dieser Katalystoren beinhalten $Mn^{IV}_2(u-O)_3(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyclonan})_2(PF_6)_2$ ("MnTACN"), $Mn^{III}2(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyclonan})_2(ClO_4)_2$, M $Mn^{III}Mn^{IV}_4(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyclonan})_2(ClO_4)_3$ und Mischungen davon; siehe auch Europäische Patentanmeldungs-Veröffentlichung Nr. 549 272. Andere zur Verwendung hierin geeignete Liganden schließen 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan, 2-Methyl-1,4,7-triazacyclonan und Mischungen hiervon ein.

[0052] Die in Zusammensetzungen zum maschinellen Geschirrspülen und konzentrierten Pulver-Detergentszusammensetzungen nützlichen Bleichkatalysatoren können auch ausgewählt werden, wie für die vorliegende Erfindung angemessen. Für Beispiele geeigneter Bleichkatalysatoren siehe U.S.-Patent 4 246 612 und U.S.-Patent 5 227 084.

[0053] Andere Bleichkatalysatoren werden zum Beispiel in der europäischen Patentanmeldungs-Veröffentlichung Nr. 408 131 (Cobalt-Komplex-Katalysatoren), den europäischen Patentanmeldungs-Veröffentlichungen Nr. 384 503 und 306 089 (Metalloporphyrin-Katalysatoren), U.S. 4 728 455 (Mangan/mehrzähliger-Ligand-Katalysator), U.S. 4 711 748 und der Europäischen Patentanmeldung, Veröffentlichungs-Nr. 224 952 (absorbierter-Mangan-auf-Aluminosilikat-Katalysator), U.S. 4 601 845 (Aluminosilikat-Träger mit Mangan und Zink oder Magnesiumsalz), U.S. 4 626 373 (Mangan/Ligand-Katalysator), U.S. 4 119 557 (Eisen(III)-Komplex-Katalysator), der Deutschen Patentschrift 2 054 019 (Kobalt-Chelatbildner-Katalysator), der Kanadischen 866 191 (Übergangsmetall-enthaltende Salze), U.S. 4 430 243 (Chelatbildner mit Mangankationen und nicht-katalytischen Metallkationen) und U.S. 4 728 455 (Mangangluconat-Katalysatoren) beschrieben.

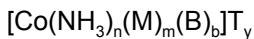
[0054] Bevorzugt werden Kobaltkatalysatoren, welche die Formel:



besitzen, worin n eine ganze Zahl von 3 bis 5 (vorzugsweise 4 oder 5; am stärksten bevorzugt 5) ist; M' eine labile koordinierende Einheit ist, vorzugsweise gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Chlor, Brom, Hydroxid, Wasser und (wenn m größer als 1 ist) Kombination hiervon; m eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist (vorzugsweise 1 oder 2; am stärksten bevorzugt 1); m + n = 6; und Y ein passend gewähltes Gegenanion bedeutet, vorhanden in einer Anzahl y, welche eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist (vorzugsweise 2 bis 3; am stärksten bevorzugt 2, wenn Y ein Anion mit der Ladung -1 ist), um ein hinsichtlich der Ladung ausgelichenes Salz zu erhalten.

[0055] Bei dem bevorzugten Kobaltkatalysator dieses Typs, der hierin verwendbar ist, handelt es sich um Kobaltpentaaminchloridsalze mit der Formel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Y}_y$, und speziell $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

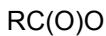
[0056] Weiter bevorzugt sind die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung, welche Kobalt(III)-Bleich-katalysatoren mit der Formel:



verwenden, worin Kobalt im Oxidationszustand +3 vorliegt; n 4 oder 5 (vorzugsweise 5) ist; M für einen oder mehrere Liganden steht, koordiniert an das Kobalt durch eine Stelle; m 0, 1 oder 2 (vorzugsweise 1) ist; B ein Ligand ist, koordiniert an das Kobalt durch zwei Stellen; b 0 oder 1 (vorzugsweise 0) ist, und wenn b = 0, dann ist m+n = 6, und wenn b = 1 dann ist m = 0 und n = 4; und T ein oder mehrere passend gewählte Gegenanionen bedeutet, vorhanden in einer Anzahl y, wobei y eine ganze Zahl ist, um ein hinsichtlich der Ladung ausgelichenes Salz zu erhalten (vorzugsweise ist y 1 bis 3; weiter bevorzugt 2, wenn T ein Anion mit der Ladung -1 ist); und wobei ferner der Katalysator eine Basen-Hydrolyserate-Konstante von weniger als $0,23 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25°C) aufweist.

[0057] Bevorzugte T werden gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Chlorid, Iodid, I_3^- , Formiat, Nitrat, Nitrit, Sulfat, Sulfit, Citrat, Acetat, Carbonat, Bromid, PF_6^- , BF_4^- , $\text{B}(\text{Ph})_4^-$, Phosphat, Phosphit, Silikat, Tosylat, Methansulfonat und Kombinationen davon. Wahlweise kann T protoniert sein, wenn mehr als eine anionische Gruppe in T existiert, d.h. HPO_4^{2-} , HCO_3^- , H_2PO_4^- etc. Ferner kann T gewählt werden aus der Gruppe, bestehend aus nicht-herkömmlichen anorganischen Anionen, wie anionischen Tensiden (z.B. linearen Alkylbenzolsulfonaten (LAS), Alkylsulfaten (AS), Alkylethoxysulfonaten (AES) etc.) und/oder anionischen Polymeren (z. B. Polyacrylaten, Polymethacrylaten etc.).

[0058] Die M-Einheiten schließen, ohne darauf eingeschränkt zu sein, zum Beispiel F^- , SO_4^{2-} , NCS^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NH_3 , PO_4^{3-} und Carboxylate ein (welche vorzugsweise Monocarboxylate sind, jedoch kann mehr als ein Carboxylat in der Einheit vorhanden sein, solange die Bindung an das Kobalt durch lediglich ein Carboxylat pro Einheit erfolgt, in welchem Falle das andere Carboxylat in der M-Einheit protoniert oder in seiner Salzform vorliegen kann). Gegebenenfalls kann M protoniert sein, wenn mehr als eine anionische Gruppe in M existiert (z. B. HPO_4^{2-} , HCO_3^- , H_2PO_4^- , $\text{HOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-$). Bevorzugte M-Einheiten sind substituierte und unsubstituierte $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Carbonsäuren mit den Formeln:



worin R vorzugsweise gewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff und unsubstituiertem und substituiertem $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ (vorzugsweise $\text{C}_1\text{-C}_{18}$)-Alkyl, unsubstituiertem und substituiertem $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ (vorzugsweise $\text{C}_6\text{-C}_{18}$)-Aryl und unsubstituiertem und substituiertem $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ (vorzugsweise $\text{C}_5\text{-C}_{18}$)-Heteroaryl, wobei die Substituenten gewählt werden aus der Gruppe, bestehend aus $-\text{NR}_3^+$, $-\text{NR}_4^+$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}'$, $-\text{OR}'$, $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_2'$, worin R' gewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff und $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Einheiten. Derart substituierte R schließen deshalb die Einheiten $-(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ und $-(\text{CH}_2)_n\text{NR}_4^+$ ein, worin n eine ganze Zahl von 1 bis etwa 16, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 10 und am stärksten bevorzugt etwa 2 bis etwa 5 ist.

[0059] Die am stärksten bevorzugten M sind Carbonsäuren mit der obenstehenden Formel, worin R gewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, geradem oder verzweigtem $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ -Alkyl und Benzyl. Am stärksten bevorzugt ist R Methyl. Bevorzugte Carbonsäure-M-Einheiten schließen Ameisen-, Benzoe-, Octan-, Nonan-, Decan-, Dodecan-, Malon-, Malein-, Bernstein-, Adipin-, Phthal-, 2-Ethylhexan-, Naphthen-, Öl-, Palmitin-, Triflat-, Wein-, Stearin-, Butter-, Zitronen-, Acryl-, Asparagin-, Fumar-, Laurin-, Linolein-, Milch- und speziell Essigsäure ein.

[0060] Die B-Einheiten schließen Carbonat, di- und höhere Carboxylate (z.B. Oxalat, Malonat, Malat, Succi-

nat, Maleat), Picolinsäure und alpha- und beta-Aminosäuren (z.B. Glycin, Alanin, beta-Alanin, Phenylalanin) ein.

[0061] Hierin nützliche Kobalt-Bleichkatalysatoren sind bekannt, wobei sie zum Beispiel zusammen mit ihren Basen-Hydrolyseraten in M.L. Tobe, "Base Hydrolysis of Transition-Metal Complexes", *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.*, (1983), 2, Seiten 1-94, beschrieben werden. Zum Beispiel gibt die Tabelle 1 auf Seite 17 die Basen-Hydrolyseraten (dort bezeichnet als k_{OH}) für Kobaltpentaamin-Katalysatoren, komplexiert mit Oxalat ($k_{OH} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25°C)), NCS⁻ ($k_{OH} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25°C)), Formiat ($k_{OH} = 5,8 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25°C)) und Acetat ($k_{OH} = 9,6 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25°C)) an. Bei dem am stärksten bevorzugten hierin nützlichen Kobaltkatalysator handelt es sich um Kobaltpentaaminacetatsalze mit der Formel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]T_y$, worin OAc einen Acetatrest repräsentiert, und speziell Kobaltpentaaminacetatchlorid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]Cl_2$; sowie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{OAc})_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{PF}_6)_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{SO}_4)$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{BF}_4)_2$; und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{NO}_3)_2$.

[0062] Kobaltkatalysatoren gemäß der vorliegenden Erfindung können hergestellt werden gemäß Synthesewegen, offenbart in den U.S.-Patenten Nr. 5 559 261, 5 581 005 und 5 597 936, wobei deren Offenbarungen hierin durch den Bezug darauf einbezogen sind.

[0063] Diese Katalysatoren können mit Zusatzmaterialien co-verarbeitet werden, so daß der Farbimpakt, falls für den ästhetischen Eindruck des Produktes gewünscht, verringert wird, oder um in Enzymenthaltende Teilchen, wie hierin nachstehend exemplifiziert, eingeschlossen zu werden, oder die Zusammensetzungen können hergestellt werden, um Katalysator-"Sprengel" zu enthalten.

[0064] Als praktische Tatsache und nicht auf dem Wege der Einschränkung können die Reinigungszusammensetzungen und Reinigungsverfahren hierin angepasst werden, um eine Größenordnung von mindestens einem Teil pro hundert Millionen von der aktiven Bleichkatalysatorspezies in dem wässrigen Waschmedium vorzusehen, und werden vorzugsweise etwa 0,01 ppm bis etwa 25 ppm, weiter bevorzugt etwa 0,05 ppm bis etwa 10 ppm und am stärksten bevorzugt etwa 0,1 ppm bis etwa 5 ppm der Bleichkatalysatorspezies in der Waschlauge vorsehen. Um solche Spiegel zu erhalten, werden die Zusammensetzungen hierin etwa 0,0005 bis etwa 0,2 %, weiter bevorzugt etwa 0,004 bis etwa 0,08 % Bleichkatalysator, bezogen auf das Gewicht der Reinigungszusammensetzungen, umfassen.

[0065] Bevorzugte Bleichkatalysatoren können, zusammen mit Verfahren, zu deren Verwendung, zusätzlich in den folgenden US-Patenten gefunden werden: 5 705 464, 5 804 542, 5 798 326, 5 703 030 und 5 599 781, wobei alle davon hierin durch den Bezug darauf einbezogen sind.

Herkömmliche Reinigungsmittel

[0066] Diese herkömmlichen Reinigungsmittel sind vorzugsweise in den Reinigungszusammensetzungen der vorliegenden Erfindung vorhanden. Geeignete herkömmliche Reinigungsmittel schließen Builder, Tenside, andere Enzyme als Amylase, Bleichmittelaktivatoren, Bleichmittelbooster, Bleichen, Alkalinitätsquellen, Färbemittel, Parfüm, Kalkseifendispersiermittel, polymere Farbstoff-Transfer-Inhibierungsmittel, antibakterielle Mittel, Kristallwachstumsinhibitoren, Fotobleichen, Schwermetallionen-Maskierungsmittel, Anlaufschutzmittel, antimikrobielle Mittel, Antioxidantien, Mittel gegen die Wiederabscheidung, Schmutzfreisetzungspolymere, Elektrolyte, pH-Modifiziermittel, Verdickungsmittel, Scheuermittel, zweiwertige Metallionen, Metallionensalze, Enzymstabilisatoren, Korrosionsinhibitoren, Diamine, Schaumstabilisierungspolymere, Lösungsmittel, Verfahrenshilfsstoffe, Textilweichmachermittel, optische Aufheller, Hydrotrope und Mischungen davon ein.

Waschmittelbuilder

[0067] Die vorliegende Erfindung kann einen optionalen Builder in der Produktzusammensetzung einschließen. Der Anteil bzw. Spiegel und Waschmittelsalz-/builder kann in breitem Maße in Abhängigkeit von der Endanwendung der Zusammensetzung und ihrer gewünschten physikalischen Form variieren. Falls vorhanden, werden die Zusammensetzungen typischerweise mindestens etwa 1 % Waschmittelbuilder und typischer 10 bis etwa 80 Gew.-%, noch typischer etwa 15 bis etwa 50 Gew.-% des Waschmittelbuilders umfassen. Niedrigere oder höhere Spiegel an Builder sollten jedoch nicht als ausgeschlossen angesehen werden.

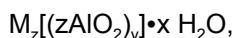
[0068] Anorganische oder P-haltige Waschmittelbuilder schließen, ohne darauf eingeschränkt zu sein, die Alkalimetall-, Ammonium- und Alkanolammoniumsalze von Polyphosphaten (beispielhaft veranschaulicht durch die Tripolyphosphate, Pyrophosphate und glasartigen polymeren Metaphosphate), Phosphonaten, Phytinsäure, Silikaten, Carbonaten (einschließlich Bicarbonaten und Sesquicarbonaten), Sulfaten und Aluminosilikaten

ein. Allerdings werden an manchen Örtlichkeiten Nicht-Phosphat-Builder erfordert. Bedeutenderweise funktionieren die hierin beschriebenen Zusammensetzungen überraschend gut selbst in Gegenwart der sogenannten "schwachen" Builder (im Vergleich zu Phosphaten), wie Citrat, oder in der Situation mit sogenanntem "Builder-Untergehalt", welche bei Zeolith- oder Schichtsilicat-Buildern auftreten kann.

[0069] Beispiele von Silicat-Buildern sind die Alkalimetallsilicate, insbesondere jene mit einem $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$ -Verhältnis im Bereich von 1,6:1 bis 3,2:1 und Schichtsilicate, wie die Natriumschichtsilicate, die im U.S.-Patent 4 664 639, erteilt am 12. Mai 1987 an H.P. Rieck, beschrieben werden. NaSKS-6 ist das Warenzeichen für ein kristallines Schichtsilicat, das von Hoechst vertreibt wird (üblicherweise hierin abgekürzt als "SKS-6"). Anders als Zeolith-Builder enthält der NaSKS-6-Silicatbuilder kein Aluminium. NaSKS-6 besitzt die delta- Na_2SiO_5 -Morphologie-Form von Schichtsilicat. Es kann hergestellt werden durch Verfahren, wie denjenigen, beschrieben in der deutschen DE-A-3 417 649 und DE-A-3 742 043. SKS-6 ist ein stark bevorzugtes Schichtsilicat zur Verwendung hierin, aber auch andere solche Schichtsilicate, wie jene mit der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\bullet y\text{H}_2\text{O}$, worin M Natrium oder Wasserstoff ist, x eine Zahl von 1,9 bis 4, vorzugsweise 2, ist und y eine Zahl von 0 bis 20, vorzugsweise 0, ist, können hierin verwendet werden. Verschiedene andere Schichtsilicate von Hoechst schließen NaSKS-5, NaSKS-7 und NaSKS-11 als die alpha-, beta- und gamma-Formen ein. Wie obenstehend angemerkt, wird das delta- Na_2SiO_5 (NaSKS-6-Form) zur Verwendung hierin am stärksten bevorzugt. Andere Silicate können auch verwendbar sein, wie zum Beispiel Magnesiumsilicat, welches als ein Sprödungsmittel in granulären Formulierungen, als ein Stabilisierungsmittel für Sauerstoffbleichmittel und als eine Komponente von Schaumkontroll-Systemen dienen kann.

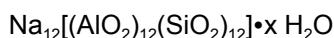
[0070] Beispiele von Carbonatsalze als Builder sind die Erdalkali- und Alkalimetallcarbonate, wie offenbart in der Deutschen Patentanmeldung Nr. 2 321 001, veröffentlicht am 15. November 1973.

[0071] Aluminosilicat-Builder können ebenfalls der vorliegenden Erfindung als ein Waschmittelsalz hinzugesetzt werden. Aluminosilicat-Builder sind von großer Bedeutung in den meisten derzeit auf dem Markt befindlichen granulären Vollwaschmittelzusammensetzungen. Aluminosilicat-Builder schließen diejenigen ein, welche die empirische Formel:



aufweisen, worin z und y ganze Zahlen von mindestens 6 sind, das Molverhältnis von z zu y im Bereich von 1,0 bis etwa 0,5 liegt, und x eine ganze Zahl von etwa 15 bis etwa 264 ist.

[0072] Nützliche Aluminosilicat-Ionenaustauscher-Materialien sind im Handel erhältlich. Diese Aluminosilicate können von kristalliner oder amorpher Struktur sein und können natürlich-vorkommende Aluminosilicate oder synthetisch erhalten werden. Ein Verfahren zur Herstellung von Aluminosilicat-Ionenaustauscher-Materialien wird offenbart in U.S.-Patent 3 985 669, Krummel et al., erteilt am 12. Oktober 1976. Bevorzugte hierin nützliche synthetische kristalline Aluminosilicat-Ionenaustauscher-Materialien sind unter den Bezeichnungen Zeolith A, Zeolith P (B), Zeolith MAP und Zeolith X erhältlich. In einer speziell bevorzugten Ausführungsform hat das kristalline Aluminosilicat-Ionenaustauscher-Material die Formel:



worin x etwa 20 bis etwa 30, speziell etwa 27 ist. Dieses Material ist als Zeolith A bekannt. Dehydratisierte Zeolithe (x = 0-10) können hierin auch verwendet werden. Vorzugsweise hat das Aluminosilicat eine Teilchengröße von etwa 0,1-10 Mikrometer (μm) Durchmesser.

[0073] Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignete organische Waschmittelbuilder schließen, ohne darauf eingeschränkt zu sein, eine breite Vielfalt von Polycarboxylat-Verbindungen ein. Wie hierin verwendet, bezieht sich "Polycarboxylat" auf Verbindungen mit einer Mehrzahl von Carboxylatgruppen, vorzugsweise mindestens 3 Carboxylaten. Polycarboxylat-Builder kann der Zusammensetzung im allgemeinen in Säureform zugegeben werden, aber kann auch in der Form eines neutralisierten Salzes zugegeben werden. Bei Verwendung in der Salzform werden Alkalimetall-, wie Natrium-, Kalium- und Lithium- oder Alkanolammoniumsalze bevorzugt.

[0074] Eingeschlossen unter den Polycarboxylat-Buildern sind eine Vielzahl von Kategorien nützlicher Materialien. Eine wichtige Kategorie von Polycarboxylat-Buildern umfaßt die Etherpolycarboxylate, einschließlich Oxydisuccinat, wie offenbart in Berg, U.S.-Patent 3 128 287, erteilt am 7. April 1964, und Lamberti et al., U.S.-Patent 3 635 830, erteilt am 18. Januar 1972; siehe auch "TMS/TDS"-Builder aus U.S.-Patent 4 663 071,

erteilt an Bush et al. am 5. Mai 1987. Geeignete Etherpolycarboxylate schließen auch cyclische Verbindungen, insbesondere alicyclische Verbindungen, ein, wie jene, beschrieben in den U.S.-Patenten 3 923 679; 3 835 163; 4 158 635; 4 120 874 und 4 102 903.

[0075] Andere nützliche Waschmittelbuilder schließen die Etherhydroxypolycarboxylate, Copolymeren von Maleinsäureanhydrid mit Ethylen oder Vinylmethylether, 1,3,5-Trihydroxybenzol-2,4,6-trisulfonsäure und Carboxymethoxybernsteinsäure, die verschiedenen Alkalimetall-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze von Polyessigsäuren, wie Ethylendiamintetraessigsäure und Nitrilotriessigsäure, als auch Polycarboxylate, wie Mellithsäure, Bernsteinsäure, Oxydbernsteinsäure, Polymaleinsäure, Benzol-1,3,5-tricarbonsäure, Carboxymethoxybernsteinsäure, und lösliche Salze davon ein.

[0076] Citratbuilder, z. B. Zitronensäure und lösliche Salze davon (insbesondere Natriumsalz), sind Polycarboxylat-Builder von besonderer Bedeutung. Oxydisuccinate sind ebenfalls besonders nützlich in solchen Zusammensetzungen und Kombinationen.

[0077] Ebenfalls in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung geeignet sind die 3,3-Dicarboxy-4-oxa-1,6-hexadioate und die verwandten Verbindungen, welche im U.S.-Patent 4 566 984, Bush, erteilt am 28. Januar 1986, offenbart werden. Nützliche Bernsteinsäurebuilder schließen die C_5 - C_{20} -Alkyl- und -Alkenylbernsteinsäuren und Salze davon ein. Eine besonders bevorzugte Verbindung dieses Typs ist Dodecenylbernsteinsäure. Spezifische Beispiele von Succinatbuildern schließen ein: Laurylsuccinat, Myristylsuccinat, Palmitylsuccinat, 2-Dodecenylsuccinat (bevorzugt), 2-Pentadecenylsuccinat und dergleichen. Laurylsuccinate sind die bevorzugten Builder dieser Gruppe und sind beschrieben in der europäischen Patentanmeldung 86 200 690.5/0 200 263, veröffentlicht am 5. November 1986.

[0078] Andere geeignete Polycarboxylate sind offenbart im U.S.-Patent 4 144 226, erteilt am 13. März 1979 an Crutchfield et al., und im U.S.-Patent 3 308 067, Diehl, erteilt am 7. März 1967; siehe auch Diehl, U.S.-Patent 3 723 322.

[0079] Fettsäuren, z. B. C_{12} - C_{18} -Monocarbonsäuren, können auch in die Zusammensetzungen eingebracht werden, allein oder in Kombination mit den zuvor genannten Buildern, speziell Citrat- und/oder Succinat-Buildern, um zusätzliche Builder-Aktivität vorzusehen. Eine solche Verwendung von Fettsäuren wird im allgemeinen zu einer Verminderung der Schaumbildung führen, was vom Formulator berücksichtigt werden sollte.

Tenside

[0080] Tenside können in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung als Ultraschall-Reinigungsmittel eingeschlossen sein. Das Tensid kann etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 99,9 Gew.-% der Zusammensetzung ausmachen, und zwar in Abhängigkeit von den besonderen verwendeten Tensiden und den gewünschten Wirkungen. Typischere Anteile machen etwa 0,1 % bis etwa 80 %, sogar noch mehr bevorzugt etwa 0,5 % bis etwa 60 %, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, aus. Beispiele für geeignete Tenside können in McCutcheon's EMULSIFIERS AND DETERGENTS, Nordamerikanische Ausgabe, 1997, McCutcheon Division, MC Publishing Company, in der US 3 929 678, 30. Dezember 1975, Laughlin et al., und in US 4 259 217, 31. März 1981, Murphy; in den Reihen "Surfactant Science", Marcel Dekker, Inc., New York und Basel; im "Handbook of Surfactants", M. R. Porter, Chapman und Hall, 2. Ausgabe, 1994; in "Surfactants in Consumer Products", Hrsg. J. Falbe, Springer-Verlag 1987, und "Surface Active Agents and Detergents" (Bd. I und II von Schwartz, Perry und Berch), gefunden werden, wobei alle davon hierin durch den Bezug darauf einbezogen sind.

[0081] Das Waschmitteltensid kann nichtionisch, anionisch, ampholytisch, zwitterionisch oder kationisch sein. Mischungen von diesen Tensiden können ebenfalls verwendet werden. Bevorzugte Reinigungsmittelzusammensetzungen umfassen anionische Waschmitteltenside oder Mischungen von anionischen Tensiden mit anderen Tensiden, insbesondere nichtionischen Tensiden und/oder amphoteren Tensiden.

[0082] Nicht beschränkende Beispiele für hierin brauchbare Tenside schließen die herkömmlichen C_{11} - C_{18} -Alkylbenzolsulfonate und primäre, sekundäre und statistische Alkylsulfate, die C_{10} - C_{18} -Alkylalkoxysulfate, die C_{10} - C_{18} -Alkylpolyglykoside und ihre entsprechenden sulfatierten Polyglykoside, C_{12} - C_{18} -alpha-sulfonierte Fett säureester, C_{12} - C_{18} -Alkyl- und -Alkylphenolalkoxylate (insbesondere Ethoxylate und gemischtes Ethoxy/Propoxy), C_{12} - C_{18} -Betaine und Sulfobetaine ("Sultaine"), C_{10} - C_{18} -Aminoxide, verzweigte oder lineare C_6 - bis C_{18} -Alkylsulfate, verzweigte oder lineare C_6 - bis C_{18} -Alkylbenzolsulfonate, verzweigte oder lineare C_6 - bis C_{18} -Alkylalkoxysulfate und Mischungen davon und dergleichen ein. Andere herkömmliche brauchbare Tenside sind in

Standardtexten aufgelistet.

Anionische Tenside

[0083] Die in der vorliegenden Erfindung brauchbaren anionischen Tenside werden vorzugsweise aus der Gruppe gewählt, die aus linearem Alkylbenzolsulfonat, Alpha-Olefinsulfonat, Paraffinsulfonaten, Alkylestersulfonaten, Alkylsulfaten, Alkylalkoxysulfat, Alkylsulfonaten, Alkylalkoxycarboxylat, Alkylalkoxylierten Sulfaten, Sarcosinaten, Taurinaten und Mischungen davon, stärker bevorzugt verzweigten oder linearen C₆- bis C₁₈-Alkylsulfaten, verzweigten oder linearen C₆- bis C₁₈-Alkylbenzolsulfonaten, verzweigten oder linearen C₆- bis C₁₈-Alkylalkoxysulfaten und Mischungen davon besteht. Eine wirksame Menge, typischerweise von etwa 0,5 % bis etwa 90 %, stärker bevorzugterweise etwa 5 % bis etwa 60 %, stärker bevorzugt etwa 10 % bis etwa 30 %, bezüglich des Gewichtes an anionischem Waschmitteltensid, kann in der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

[0084] Alkylsulfattenside sind ein weiterer Typ an anionischem Tensid von Bedeutung hierin. Darüber hinaus zusätzlich zu der Bereitstellung von ausgezeichnetem Gesamtreinigungsvermögen, wenn in Kombination mit Polyhydroxyfettsäureamiden (siehe unten) verwendet, einschließlich guter Fett/Ölreinigung über einen weiten Bereich an Temperaturen, Waschkonzentrationen und Waschzeiten, kann eine Auflösung von Alkylsulfaten erreicht werden, sowie verbesserte Formulierbarkeit in flüssigen Waschmittelformulierungen sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel RO_nSO₃M, worin R vorzugsweise ein C₁₀-C₂₄-Hydrocarbyl, vorzugsweise ein Alkyl- oder Hydroxyalkyl mit einer C₁₀-C₂₀-Alkylkomponente, stärker bevorzugt ein C₁₂-C₁₈-Alkyl- oder Hydroxyalkyl ist und M H oder ein Kation ist, z. B. ein Alkali (Gruppe IA)-Metallkation (z. B. Natrium, Kalium, Lithium), substituierte oder unsubstituierte Ammoniumkationen wie Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammonium- und quaternäre Ammoniumkationen, z. B. Tetramethylammonium und Dimethylpiperidinium, und Kationen, die von Alkanolaminen abgeleitet sind, wie Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin und Mischungen davon, und dergleichen. Typischerweise sind Alkylketten mit C₁₂-C₁₆- für niedrigere Waschtemperaturen (z. B. unter etwa 50 °C bevorzugt), und C₁₆-C₁₈-Alkylketten sind für höhere Waschtemperaturen (z. B. über etwa 50 °C) bevorzugt.

[0085] Alkyl-alkoxylierte Sulfattenside sind eine weitere Kategorie von brauchbaren anionischen Tensiden. Diese Tenside sind wasserlösliche Salze oder Säuren typischerweise der Formel RO(A)_mSO₃M, worin R eine nicht substituierte C₂₀-C₂₄-Alkyl- oder -Hydroxyalkylgruppe mit einer C₁₀-C₂₄-Alkylkomponente, vorzugsweise ein C₁₂-C₂₀-Alkyl- oder -Hydroxyalkyl, stärker bevorzugt C₁₂-C₁₈-Alkyl- oder -Hydroxyalkyl ist, A eine Ethoxy- oder Propoxyeinheit ist, m größer als Null ist, typischerweise zwischen etwa 0,5 und etwa 6, stärker bevorzugt zwischen etwa 0,5 und etwa 3, und M H oder ein Kation ist, welches z. B. ein Metallkation (z. B. Natrium, Kalium, Lithium etc.), Ammonium- oder substituiertes Ammoniumkation sein kann. Alkyl-ethoxylierte Sulfate sowie Alkyl-propoxylierte Sulfate werden hierin in Betracht gezogen. Spezifische Beispiele für substituierte Ammoniumkationen schließen Methyl-, Dimethyl-, Trimethylammonium- und quaternäre Ammoniumkationen, wie Tetramethylammonium, Dimethylpiperidinium und von Alkanolaminen abgeleitete Kationen, z. B. Monoethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin und Mischungen davon ein. Beispielhafte Tenside sind C₁₂-C₁₈-Alkyl-polyethoxylat(1.0)sulfat, C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethoxylat(2.25)sulfat, C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethoxylat(3.0)sulfat und C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethoxylat(4.0)sulfat, worin M zweckdienlich aus Natrium und Kalium gewählt wird. Tenside zur Verwendung hierin können aus natürlichen oder synthetischen Alkohol-Ausgangsstammmaterialien hergestellt werden. Die Kettenlängen repräsentieren durchschnittliche Kohlenwasserstoffverteilungen, einschließlich Verzweigung.

[0086] Beispiele für geeignete anionische Tenside werden in "Surface Active Agents and Detergents" (Bd. I und II von Schwartz, Perry und Berch) angegeben. Eine Vielzahl von solchen Tensiden wird ebenfalls allgemein in dem US-Patent 3 929 678, am 30. Dezember 1975 an Laughlin et al. erteilt, von Spalte 23, Zeile 58 bis Spalte 29, Zeile 23 offenbart.

[0087] Ein weiteres mögliches Tensid sind die so genannten dianionischen Stoffe. Dieses sind Tenside, welche mindestens zwei anionische Gruppen, die auf dem Tensidmolekül vorliegen, besitzen. Einige geeignete dianionische Tenside werden weiter in der gleichzeitig anhängigen US-Serial Nr. 60/020 503 (Aktennr. 6160P), 60/020 772 (Aktennr. 6161P), 60/020 928 (Aktennr. 6158P), 60/020 832 (Aktennr. 6159P) und 60/020 773 (Aktennr. 6162P) alle am 28. Juni 1996 eingereicht, und 60/023 539 (Aktennr. 6192P), 60/023 493 (Aktennr. 6194P), 60/023 540 (Aktennr. 6193P) und 60/023 527 (Aktennr. 6195P) bzw. am 8. August 1996 eingereicht beschrieben. Andere herkömmliche brauchbare Tenside sind in Standardtexten aufgelistet.

[0088] Nichtionische Tenside – Eine besonders bevorzugte Anzahl an Tensiden sind nichtionische Tenside. Nich-

tionische Tenside können in Mengen von 0,01 % bis etwa 40 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,1 bis etwa 30 %, und am meisten bevorzugt von etwa 0,25 % bis etwa 20 % vorliegen.

[0089] Besonders bevorzugt in der vorliegenden Erfindung sind gemischte nichtionische Tenside eingeschlossen. Obgleich eine große Vielzahl von nichtionischen Tensiden zum Zwecke der gemischten nichtionischen Tensidsysteme, die in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, gewählt werden können, ist es bevorzugt, dass die nichtionischen Tenside sowohl ein Tensid mit niedrigem Trübungspunkt, wie durch das mit Ether verkappte poly(oxyalkylierte) Alkoholtensid, und nichtionisches Tenside) mit hohem Trübungspunkt, wie nachfolgend beschrieben, umfassen. "Trübungspunkt", wie hierin verwendet, ist ein allgemein bekanntes Verhalten von nichtionischen Tensiden, welches das Ergebnis davon ist, dass das Tensid mit zunehmender Temperatur weniger löslich wird, wobei die Temperatur, bei der das Erscheinen einer zweiten Phase beobachtbar wird, als der "Trübungspunkt" bezeichnet wird (siehe Kirk Othmer, S. 360-362, vorstehend).

[0090] Wie hierin verwendet, wird ein nichtionisches Tensid mit "niedrigem Trübungspunkt" als ein nichtionisches Tensidsystem Bestandteil mit einem Trübungspunkt von weniger als 30 °C, vorzugsweise weniger als etwa 20 °C, und am meisten bevorzugt weniger als 10 °C definiert und wird durch die mit Ether verkappten poly(oxyalkylierten) Alkohole, wie hierin beschrieben, repräsentiert.

[0091] Natürlich können andere Tenside mit niedrigem Trübungspunkt in Verbindung mit den mit Ether verkappten poly(oxyalkylierten) Tensiden eingebracht werden. Solche optionalen Tenside mit niedrigem Trübungspunkt schließen nichtionische alkoxylierte Tenside, insbesondere von primärem Alkohol abgeleitete Ethoxylate, und Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/BO/PO)-Umkehrblock-Polymere ein. Ebenfalls schließen solche nichtionischen Tenside mit niedrigem Trübungspunkt z. B. ethoxylierten-propoxylierten Alkohol (z. B. Olin Corporation's Poly-Tergent® SLF18) und mit Epoxy verkappte poly(oxyalkylierte) Alkohole (z. B. Olin Corporation's Poly-Tergent® SLF18B-Reihen an nichtionischen Stoffen, wie z. B. in der WO 94/22800, veröffentlicht am 13. Oktober 1994, von Olin Corporation, beschrieben) ein. Diese nichtionischen Tenside können gegebenenfalls Propylenoxid in einer Menge von bis zu etwa 15 Gew.-% enthalten. Andere bevorzugte nichtionische Tenside können durch die Verfahren hergestellt werden, welche in dem US-Patent Nr. 4 223 163, erteilt am 16. September 1980, Builloty, beschrieben sind, welches hierin durch den Bezug darauf einbezogen ist.

[0092] Optionale nichtionische Tenside mit niedrigem Trübungspunkt umfassen zusätzlich eine polymere Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Block-Polymerverbindung. Polymere Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Block-Verbindungen schließen jene ein, welche auf Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerol, Trimethylolpropan und Ethylendiamin als Initiator-reaktive Wasserstoffverbindung basieren. Bestimmte der Blockpolymer-Tensidverbindungen, die als PLURONIC®, REVERSED PLURONIC® und TETRONIC® von der BASF-Wyandotte Corp., Wyandotte, Michigan, bezeichnet werden, sind in ADD-Zusammensetzungen der Erfindung geeignet. Bevorzugte Beispiele schließen REVERSED PLURONIC® 25R2 und TETRONIC® 702 ein. Solche Tenside sind typischerweise hierin als nichtionische Tenside mit niedrigem Trübungspunkt brauchbar.

[0093] Wie hierin verwendet, wird ein nichtionisches Tensid mit "hohem Trübungspunkt" als ein nichtionischer Tensidsystembestandteil mit einem Trübungspunkt von mehr als 40 °C, vorzugsweise mehr als etwa 50 °C und stärker bevorzugt mehr als etwa 60 °C definiert. Vorzugsweise umfasst das nichtionische Tensidsystem ein ethoxyliertes Tensid, das von der Reaktion eines Monohydroxyalkohols oder Alkylphenols mit etwa 8 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen mit etwa 6 bis etwa 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol oder Alkylphenol auf einer durchschnittlichen Basis abgeleitet ist. Solche nichtionischen Tenside mit hohem Trübungspunkt schließen z. B. Tergitol 15S9 (vertrieben von Union Carbide), Rhodasurf TMD 8.5 (vertrieben von Rhone Poulenc) und Neodol 91-8 (vertrieben von Shell) ein.

[0094] Es ist für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt, dass das nichtionische Tensid mit hohem Trübungspunkt ein Hydrophilie-Lipophilie-Gleichgewicht ("HLB"; siehe Kirk Othmer vorstehend)-Wert innerhalb des Bereiches von etwa 9 bis etwa 15, vorzugsweise 11 bis 15, besitzt. Solche Materialien schließen z. B. Tergitol 15S9 (vertrieben von der Union Carbide), Rhodasurf TMD 8.5 (vertrieben von Rhone Poulenc) und Neodol 91-8 (vertrieben von Shell) ein.

[0095] Ein anderes bevorzugtes nichtionisches Tensid mit hohem Trübungspunkt wird von einem geraden oder vorzugsweise verzweigtkettigen oder sekundären Fettalkohol mit etwa 6 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen (C_6-C_{20} -Alkohol), einschließlich sekundären Alkoholen und verzweigtkettigen primären Alkoholen, abgeleitet. Vorzugsweise sind nichtionische Tenside mit hohem Trübungspunkt verzweigte oder sekundäre Alkoholetho-

xylate, stärker bevorzugte, verzweigte C_{9/11}- oder C_{11/15}-Alkoholethoxylate, kondensiert mit einem Durchschnitt von etwa 6 bis etwa 15 Mol, vorzugsweise etwa 6 bis etwa 12 Mol, und am meisten bevorzugt von etwa 6 bis etwa 9 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol. Vorzugsweise besitzt das so abgeleitete ethoxylierte nichtionische Tensid eine enge Ethoxylatverteilung in Bezug auf den Durchschnitt.

[0096] Die hierin brauchbaren bevorzugten nichtionischen Tensidsysteme sind gemischte nichtionische Tenside mit hohem Trübungspunkt und niedrigem Trübungspunkt in einem Gewichtsverhältnis vorzugsweise im Bereich von etwa 10 : 1 bis etwa 1 : 10.

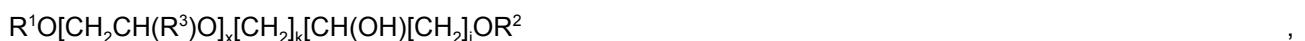
[0097] Andere bevorzugte LFNIs sind die endverkappten Alkylalkoxylattenside. Geeignete endverkappte Alkylalkoxylattenside sind die Epoxy verkappten poly(oxyalkylierten) Alkohole der Formel:



worin R₁ ein linearer oder verzweigter, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen ist; R₂ ein linearer oder verzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen ist; x eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von 0,5 bis 1,5, stärker bevorzugt 1 ist; und y eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 15, stärker bevorzugt mindestens 20 ist.

[0098] Vorzugsweise weist das Tensid der Formel I mindestens 10 Kohlenstoffatome in der terminalen Expoxideinheit [CH₂CH(OH)R₂] auf. Geeignete Tenside der Formel I gemäß der vorliegenden Erfindung sind die nichtionischen POLY-TERGENT® SLF-18B-Tenside der Olin Corporation, wie z. B. in der WO 94/22800, veröffentlicht am 13. Oktober 1994, von der Olin Corporation beschrieben.

[0099] Einer der bevorzugten Ether verkappten poly(oxyalkylierten) Alkohole besitzt die Formel:



worin R¹ und R² lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen sind; R³ H oder ein linearer aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist; x eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von 1 bis 30 ist, worin, wenn x 2 oder mehr ist, R³ gleich oder unterschiedlich sein kann und k und j ganze Zahlen mit einem Durchschnittswert von 1 bis 12, und stärker bevorzugt 1 bis 5 sind.

[0100] R¹ und R² sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei 8 bis 18 Kohlenstoffatome am meisten bevorzugt sind. H oder ein linearer aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen ist für R³ am meisten bevorzugt. Vorzugsweise ist x eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von 1 bis 20, stärker bevorzugt 6 bis 15.

[0101] Wie oben beschrieben, wenn in den bevorzugten Ausführungsformen x größer als 2 ist, kann R³ gleich oder unterschiedlich sein. Das heißt, R³ kann unter jeder beliebigen der Alkylenoxyeinheiten, wie sie oben beschrieben sind, variieren. Wenn z. B. x 3 ist, kann R³ unter Bildung von Ethylenoxy (EO) oder Propylenoxy (PO) gewählt werden und kann in der Reihenfolge von (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO); (EO)(EO)(EO); (PO)(EO)(PO); (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO) variieren. Natürlich wird die ganze Zahl drei nur als Beispiel gewählt, und die Variation kann sehr viel größer sein mit einer höheren Integerzahl für x und z. B. multiple (EO)-Einheiten und eine kleinere Anzahl an (PO)-Einheiten einschließen.

[0102] Besonders bevorzugte Tenside, wie sie oben beschrieben sind, schließen jene ein, welche einen niedrigen Trübungspunkt von weniger als 20 °C besitzen. Diese Tenside mit niedrigem Trübungspunkt können dann in Verbindung mit einem Tensid mit hohem Trübungspunkt, wie unten im Detail beschrieben, für überlegene Fettreinigungsvorteile angewandt werden.

[0103] Am meisten bevorzugt sind Ether verkappte poly(oxyalkylierte) Alkoholtenside jene, in denen k 1 und j 1 ist, sodass die Tenside die folgende Formel aufweisen:



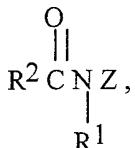
worin R¹, R² und R³ wie oben definiert sind und x eine ganze Zahl mit einem Mittelwert von 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 20, und sogar noch stärker bevorzugt 6 bis 18 ist. Am meisten bevorzugt sind Tenside, in denen

R¹ und R² im Bereich von 9 bis 14 liegen, R³ H-bildendes Ethylenoxy ist und x im Bereich von 6 bis 15 liegt.

[0104] Die Ether verkappten poly(oxyalkylierten) Alkoholtenside umfassen drei allgemeine Komponenten, nämlich einen linearen oder verzweigten Alkohol, ein Alkylenoxid und eine Alkylether-Endkappe. Die Alkylether-Endkappe und der Alkohol dienen als ein hydrophober, öllöslicher Bereich des Moleküls, wohingegen die Alkylenoxidgruppe den hydrophilen, wasserlöslichen Bereich des Moleküls bildet.

[0105] Diese Tenside zeigen signifikante Verbesserungen in den Fleckenbildungs- und Filmbildungscharakteristika und entfernen fettigen Schmutz, wenn sie in Verbindung mit Tensiden mit hohem Trübungspunkt verwendet werden, und zwar im Vergleich zu herkömmlichen Tensiden.

[0106] Eine andere geeignete Klasse von nichtionischen Tensiden umfaßt von Zucker abgeleitete Tenside, wie die Polyhydroxyfettsäureamide der Formel:



worin: R¹ H, C₁-C₄-Hydrocarbyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl oder eine Mischung davon ist, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, stärker bevorzugt C₁- oder C₂-Alkyl, am meisten bevorzugt C₁-Alkyl (d. h. Methyl); und R² ein C₅-C₃₁-Hydrocarbyl-Rest, vorzugsweise geradkettiges C₇-C₁₉-Alkyl oder -Alkenyl, stärker bevorzugt geradkettiges C₉-C₁₇-Alkyl oder -Alkenyl, am meisten bevorzugt geradkettiges C₁₁-C₁₅-Alkyl oder -Alkenyl oder Mischungen davon ist; und Z ein Polyhydroxyhydrocarbyl mit einer linearen Hydrocarbyl-Kette mit mindestens 3 Hydroxylen, direkt gebunden an die Kette, oder ein alkoxyliertes Derivat (vorzugsweise ethoxyliert oder propoxyliert) davon ist. Z wird vorzugsweise von einem reduzierenden Zucker in einer reduktiven Aminierungsreaktion abgeleitet; stärker bevorzugt ist Z ein Glycetyl. Geeignete reduzierende Zucker schließen Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose und Xylose ein. Als Rohmaterialien können Stärkezuckersirup aus Mais mit hohem Dextrosegehalt, Stärkezuckersirup aus Mais mit hohem Fructosegehalt und Stärkezuckersirup aus Mais mit hohem Maltosegehalt sowie die einzelnen oben aufgelisteten Zucker verwendet werden. Diese Stärkezuckersirupe aus Mais können eine Mischung von Zuckerkomponenten für Z ergeben. Es versteht sich, daß es auf keinen Fall beabsichtigt ist, andere geeignete Rohmaterialien auszuschließen. Z wird vorzugsweise aus der aus -CH₂-(CHOH)_n-CH₂OH, -CH(CH₂OH)-(CHOH)_{n-1}-CH₂OH und -CH₂-(CHOH)₂(CHOR')(CHOH)-CH₂OH bestehenden Gruppe, und deren alkoxylierte Derivate davon gewählt, worin n eine ganze Zahl von 3 bis einschließlich 5 ist und R' H oder ein cyclisches oder aliphatisches Monosaccharid ist. Am meisten bevorzugt sind Glycyle, in denen n 4 ist, insbesondere -CH₂-(CHOH)₄CH₂OH.

[0107] R' kann zum Beispiel N-Methyl, N-Ethyl, N-Propyl, N-Isopropyl, N-Butyl, N-2-Hydroxyethyl oder N-2-Hydroxypropyl sein.

[0108] R²-CO-N< kann zum Beispiel Cocosamid, Stearamid, Oleamid, Lauramid, Myristamid, Capricamid, Palmitamid, Talgamid etc. sein.

[0109] Z kann 1-Desoxyglucityl, 2-Desoxyfructityl, 1-Desoxymaltityl, 1-Desoxylactityl, 1-Desoxygalactityl, 1-Desoxymannityl, 1-Desoxymaltotriotityl etc. sein.

[0110] Verfahren zur Herstellung von Polyhydroxyfettsäureamid-Tensiden sind im Fachbereich bekannt. Im Allgemeinen können sie hergestellt werden, indem ein Alkylamin mit einem reduzierenden Zucker in einer reduktiven Aminierungsreaktion umgesetzt wird, um ein entsprechendes N-Alkylpolyhydroxyamin zu bilden, und dann das N-Alkylpolyhydroxyamin mit einem aliphatischen Fettsäureester oder Triglycerid in einem Kondensations-/Amidierungs-Schritt zur Bildung des N-Alkyl-N-Polyhydroxyfettsäureamid-Produktes umgesetzt wird. Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen, welche Polyhydroxyfettsäureamide enthalten, sind z. B. in der GB-Patentschrift 809 060, veröffentlicht am 18. Februar 1959 von Thomas Hedley & Co., Ltd., dem US-Patent 2 965 576, erteilt am 20. Dezember 1960 an E. R. Wilson, dem US-Patent 2 703 798, Anthony M. Schwartz, erteilt am 6. März 1955, dem US-Patent 1 985 424, erteilt am 25. Dezember 1934 an Piggott beschrieben, wobei jedes davon hierin durch den Bezug darauf einbezogen ist.

[0111] Die bevorzugten Alkylpolyglykoside haben die Formel

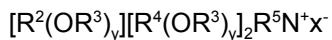


worin R² aus der Gruppe gewählt wird, die aus Alkyl, Alkyl-Phenyl, Hydroxyalkyl, Hydroxyalkylphenyl und Mischungen davon besteht, wobei die Alkylgruppen etwa 10 bis etwa 18, vorzugsweise etwa 12 bis etwa 14 Kohlenstoffatome enthalten; n 2 oder 3, vorzugsweise 2 ist; t 0 bis etwa 10 ist, vorzugsweise 0; und x etwa 1,3 bis etwa 10, vorzugsweise etwa 1,3 bis etwa 3, am meisten bevorzugt etwa 1,3 bis etwa 2,7 ist. Das Glykosyl wird vorzugsweise von Glukose abgeleitet. Um diese Verbindungen herzustellen, wird der Alkohol oder der Alkylpolyethoxyalkohol zuerst gebildet und dann mit Glukose oder einer Quelle von Glukose umgesetzt, um das Glukosid (Anknüpfung an die 1-Position) zu bilden. Die zusätzlichen Glykosyleinheiten können dann zwischen ihrer 1-Position und den vorausgehenden Glykosyleinheiten an der 2-, 3-, 4- und/oder 6-Position, vorzugsweise vorherrschend an der 2-Position, geknüpft werden.

[0112] Diese und andere nichtionische Tenside sind im Fachbereich allgemein bekannt, wobei sie genauer in der "Encyclopedia of Chemical Technology" von Kirk Othmer, 3. Ausgabe, Bd. 22, S. 360-379, "Surfactants and Detergent Systems", hierin durch den Bezug darauf einbezogen, beschrieben sind. Weitere geeignete nichtionische Waschmitteltenside sind allgemein in dem US-Patent 3 929 678, Laughlin et al., erteilt am 30. Dezember 1975, von der Spalte 13, Zeile 14 bis Spalte 16, Zeile 6 beschrieben, basierend durch den Bezug darauf einbezogen ist.

Kationische Tenside

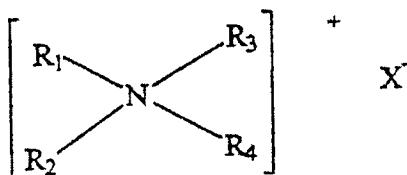
[0113] Kationische Tenside, welche für die Verwendung in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, schließen jene mit einer langkettigen Hydrocarbylgruppe ein. Beispiele für solche kationischen Cotenside schließen die Ammoniumcotenside wie Alkyldimethylammoniumhalogenide und jene Cotenside folgender Formel ein:



worin R² eine Alkyl- oder Alkylbenzylgruppe mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette ist, jedes R³ aus der Gruppe gewählt wird, die aus -CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-, -CH₂CH(CH₂OH)-, -CH₂CH₂CH₂- und Mischungen davon besteht; jedes R⁴ aus der Gruppe gewählt wird, die aus C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl, Benzylringstrukturen, gebildet durch Verbinden der zwei R⁴-Gruppen, -CH₂CHOH-CHOHCOR⁶CHOHCH₂OH, worin R⁶ eine beliebige Hexose oder ein Hexosepolymer mit einem Molekulargewicht von weniger als etwa 1 000 ist, und Wasserstoff, wenn y nicht 0 ist, besteht; R⁵ das gleiche wie R⁴ oder eine Alkylkette ist, in der die Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen von R² plus R⁵ nicht mehr als etwa 18 ist; jedes y etwa 0 bis etwa 10 ist und die Summe der y-Werte 0 bis etwa 15 ist; und X ein ganz beliebiges kompatibles Anion ist.

[0114] Beispiele von anderen geeigneten kationischen Tensiden werden in den folgenden Dokumenten beschrieben, wobei alle davon hierin durch den Bezug darauf in ihrer Gesamtheit einbezogen sind: M. C. Publishing Co., McCutcheon's, Detergents & Emulsifiers (Nordamerikanische Ausgabe 1997); Schwartz et al., Surface Active Agents, Their Chemistry and Technology, New York: Interscience Publishers, 1949; US-Patent 3 155 591; US-Patent 3 929 678; US-Patent 3 959 461; US-Patent 4 387 090 und US-Patent 4 228 044.

[0115] Beispiele für geeignete kationische Tenside sind jene, welche der folgenden allgemeinen Formel entsprechen:



worin R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig aus einer aliphatischen Gruppe mit 1 bis etwa 22 Kohlenstoffatomen oder einer aromatischen Alkoxy-, Polyoxyalkylen-, Alkylamido-, Hydroxyalkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppe mit bis zu etwa 22 Kohlenstoffatomen gewählt werden; und X ein Salz bildendes Anion ist, wie jene, die aus Halogen (z. B. Chlorid, Bromid), Acetat, Citrat, Laktat, Glykolat, Phosphat, Nitrat, Sulfat und Alkylsulfatresten gewählt werden. Die aliphatischen Gruppen können zusätzlich zu den Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen Etherverknüpfungen und andere Gruppen wie Aminogruppen enthalten. Die längerkettigen aliphatischen Gruppen, z. B. jene mit etwa 12 Kohlenstoffatomen oder höheren, können gesättigt oder ungesättigt sein. Bevorzugt ist es, wenn R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig aus C₁- bis etwa C₂₂-Alkyl gewählt werden. Besonders bevorzugt sind kationische Materialien, welche zwei lange Alkylketten und zwei kurze Alkylketten enthalten, oder jene, welche eine lange Alkylkette und drei kurze Alkylketten enthalten. Die langen Alkylketten in den im vorstehenden Satz

beschriebenen Verbindungen besitzen etwa 12 bis etwa 22 Kohlenstoffatome, vorzugsweise etwa 16 bis etwa 22 Kohlenstoffatome, und die kurzen Alkylketten in den im vorstehenden Satz beschriebenen Verbindungen besitzen 1 bis etwa 3 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis etwa 2 Kohlenstoffatome.

[0116] Geeignete Anteilmengen an hierin vorliegendem kationischen Waschmitteltensid, sofern vorhanden, liegen bei etwa 0,1 % bis etwa 20 %, vorzugsweise bei etwa 1 % bis etwa 15 %, obgleich viel höhere Anteile, z. B. bis zu etwa 30 % oder mehr, insbesondere bei nichtionischen : kationischen (d. h. beschränkten oder Anionen-freien) Formulierungen brauchbar sein können.

Andere Tenside

[0117] Amphotere oder zwitterionische Waschmitteltenside sind, sofern sie vorhanden sind, brauchbar in Anteilen im Bereich von etwa 0,1 % bis etwa 20 Gew.-% der Waschmittelzusammensetzung. Häufig sind die Anteilmengen auf etwa 5 % oder weniger beschränkt, insbesondere wenn der amphotere Stoff teuer ist.

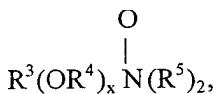
[0118] Geeignete amphotere Tenside schließen die Aminoxide der folgenden Formel ein:



worin R eine primäre Alkylgruppe mit 6-24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 10-18 Kohlenstoffen, ist, und worin R' und R'' jeweils unabhängig für eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen. Der Pfeil in der Formel ist eine herkömmliche Repräsentation einer halb polaren Bindung.

[0119] Aminoxide sind semipolare Tenside und schließen wasserlösliche Aminoxide mit einem Alkylrest mit etwa 10 bis 18 Kohlenstoffatomen und zwei Resten, die aus der Gruppe gewählt sind, welche aus Alkylgruppen und Hydroxyalkylgruppen mit etwa 1 bis etwa 3 Kohlenstoffatomen besteht; wasserlösliche Phosphinoxide mit einem Alkylrest mit etwa 10 bis etwa 18 Kohlenstoffatomen und zwei aus der Gruppe gewählten Resten, die aus Alkylgruppen und Hydroxyalkylgruppen mit etwa 1 bis etwa 3 Kohlenstoffatomen besteht; und wasserlösliche Sulfoxide mit einem Alkylrest mit etwa 10 bis etwa 18 Kohlenstoffatomen und einem Rest, der aus der Gruppe gewählt ist, die aus Alkyl- und Hydroxyalkylresten mit etwa 1 bis etwa 3 Kohlenstoffatomen besteht, ein.

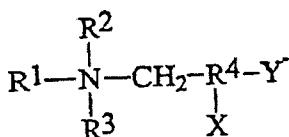
[0120] Bevorzugte Aminoxidtenside besitzen die Formel



worin R³ eine Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkylphenylgruppe oder Mischungen davon ist, enthaltend etwa 6 bis etwa 22 Kohlenstoffatome; R⁴ eine Alkylen- oder Hydroxyalkylengruppe mit etwa 2 bis etwa 3 Kohlenstoffatomen oder Mischungen davon ist; x 0 bis etwa 3 ist; und jedes R⁵ eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit etwa 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Polyethylenoxidgruppe mit etwa 1 bis etwa 3 Ethylenoxidgruppen ist. Die R⁵-Gruppen können aneinander gebunden werden, z. B. durch ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom, um eine Ringstruktur zu bilden.

[0121] Diese Aminoxidtenside schließen insbesondere C₁₀-C₁₈-Alkyldimethylaminoxide und C₈-C₁₂-Alkoxyethyldihydroxyethylaminoxide ein. Vorzugsweise liegt das Aminoxid in der Zusammensetzung in einer wirksamen Menge vor, stärker bevorzugt von etwa 0,1 % bis etwa 20 %, sogar noch mehr bevorzugt von etwa 0,1 % bis etwa 15 %, sogar noch weiter bevorzugt von etwa 0,5 % bis etwa 10 %, bezogen auf das Gewicht.

[0122] Einige geeignete zwitterionische Tenside, welche hierin verwendet werden können, umfassen die Betain- und betainartigen Tenside, wobei das Molekül sowohl basische als auch saure Gruppen enthält, welche ein inneres Salz bilden, wodurch dem Molekül sowohl kationische als auch anionische hydrophile Gruppen über einen breiten Bereich von pH-Werten gegeben wird. Einige gängige Beispiele für diese sind in den US-Patenten Nr. 2 082 275, 2 702 279 und 2 255 082 beschrieben, die hierin durch den Bezug darauf einbezogen sind. Eine der bevorzugten zwitterionischen Verbindungen besitzt die Formel



worin R1 ein Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen ist, R2 und R3 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthalten, R4 eine Alkylenkette mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist, X aus der Gruppe gewählt ist, die aus Wasserstoff und einem Hydroxylrest besteht, Y aus der Gruppe gewählt wird, die aus Carboxyl- und Sulfonylresten besteht, und worin die Summe von R1-, R2- und R3-Resten zwischen 14 und 24 Kohlenstoffatomen liegt.

[0123] Zwitterionische Tenside, wie sie vorstehend erwähnt worden sind, enthalten sowohl eine kationische Gruppe als auch eine anionische Gruppe und befinden sich im wesentlichen in elektrischer Neutralität, wenn die Anzahl an anionischen Ladungen und kationischen Ladungen auf dem Tensidmolekül im Wesentlichen gleich ist. Zwitterionische Stoffe, welche typischerweise sowohl eine quaternäre Ammoniumgruppe als auch eine anionische Gruppe, gewählt aus Sulfonat- und Carboxylatgruppen, enthält, sind wünschenswert, da sie ihren amphoteren Charakter über fast den ganzen pH-Bereich von Interesse zur Reinigung von harten Oberflächen beibehalten. Die Sulfonatgruppe ist die bevorzugte anionische Gruppe.

[0124] Antimikrobielle Mittel – ein antimikrobielles Mittel ist eine Verbindung oder eine Substanz, welche Mikroorganismen tötet oder ihr Wachstum und ihre Reproduktion verhindert oder inhibiert. Ein in angemessener Weise gewähltes antimikrobielles Mittel hält die Stabilität unter Einsatz- und Lagerbedingungen (pH, Temperatur, Licht etc.) für eine erforderliche Zeitdauer aufrecht. Ein erwünschtes Verhalten des antimikrobiellen Mittels ist das, dass es bei der Handhabung, Formulierung und Verwendung sicher und nicht toxisch ist, umweltmäßig akzeptabel und kostengünstig ist. Klassen an antimikrobiellen Mitteln schließen Chlorphenole, Aldehyde, Biguanide, Antibiotika und biologisch aktive Salze ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Einige bevorzugte antimikrobielle Mittel unter den antimikrobiellen ist Bronopol, Chlorhexidin, Diacetat, TRICOSAN™, Hexetidin oder Parachlormetaxylenol (PCM). Stärker bevorzugt ist das antimikrobielle Mittel TRICOSAN™, Chlorhexidindiacetat oder Hexetidin.

[0125] Das antimikrobielle Mittel, sofern verwendet, liegt in einer mikrobiocid wirksamen Menge vor, stärker bevorzugt von etwa 0,01 % bis etwa 10,0 %, stärker bevorzugt von etwa 0,1 % bis etwa 6,0 %, noch stärker bevorzugt von etwa 0,5 % bis etwa 2,0 %, bezogen auf das Gewicht von c der Zusammensetzung.

Bleichmittel

[0126] Wasserstoffperoxidquellen werden im Detail in der hierin einbezogenen Encyclopedia of Chemical Technology von Kirk Othmer, 4. Ausgabe (1992, John Wiley & Sons), Bd. 4, S. 271-300, "Bleaching Agents (Survey)" beschrieben und schließen die verschiedenen Formen von Natriumperborat und Natriumpercarbonat ein, wobei verschiedene beschichtete und modifizierte Formen eingeschlossen sind. Eine "wirksame Menge" einer Quelle an Wasserstoffperoxid ist jedwede Menge, die in der Lage ist, in messbarer Weise die Fleckenentfernung (insbesondere Teeflecken) von verschmutztem Geschirr zu entfernen, und zwar im Vergleich mit einer Wasserstoffperoxidquellen-freien Zusammensetzung, wenn das verschmutzte Geschirr durch den Verbraucher in einem automatischen Geschirrspüler für den Haushalt in Gegenwart von Alkalie gewaschen wird.

[0127] Allgemeiner ist eine Quelle von Wasserstoffperoxid hierin jedwede zweckdienliche Verbindung oder Mischung, welche unter Verbrauchereinsatzbedingungen eine wirksame Menge an Wasserstoffperoxid bereitstellt. Anteile können in breit gefasstem Maße variieren und liegen für gewöhnlich im Bereich von etwa 0,1 % bis etwa 70 %, noch typischer von etwa 0,5 % bis etwa 30 %, bezogen auf das Gewicht der hierin beschriebenen Zusammensetzungen.

[0128] Die hierin verwendete bevorzugte Quelle an Wasserstoffperoxid kann jedwede zweckdienliche Quelle sein, einschließlich Wasserstoffperoxid selbst. Zum Beispiel können Perborat, z. B. Natriumperborat (jedwedes Hydrat, aber bevorzugterweise das Mono- oder Tetrahydrat), Natriumcarbonatperoxyhydrat und äquivalente Percarbonatsalze, Natriumpyrophosphatperoxyhydrat, Harnstoffperoxyhydrat oder Natriumperoxid hierin verwendet werden. Ebenfalls brauchbar sind Quellen von verfügbarem Sauerstoff wie Persulfat-Bleichmittel (z. B. OXONE, hergestellt von DuPont). Natriumperboratmonohydrat und Natriumpercarbonat sind besonders bevorzugt. Mischungen von jedweden zweckdienlichen Wasserstoffperoxidquellen können ebenfalls zum Einsatz kommen.

[0129] Ein bevorzugtes Percarbonat-Bleichmittel umfasst trockene Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von etwa 500 Mikrometer bis etwa 1000 Mikrometern, wobei nicht mehr als etwa 10 Gew.-% der Teilchen kleiner als etwa 200 Mikrometer und nicht mehr als etwa 10 Gew.-% der Teilchen größer als etwa 1250 Mikrometer sind. Gegebenenfalls kann das Percarbonat mit einem Silicat, Borat oder wasserlöslichen Tensiden überzogen sein. Percarbonat ist im Handel von verschiedenen Quellen erhältlich, wie FMC, Solvay und

Tokai Denka.

[0130] Obgleich es für die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung, welche Waschmittelenzyme umfassen, nicht bevorzugt ist, können die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung ebenfalls als Bleichmittel ein Bleichmaterial vom Chlor-Typ umfassen. Solche Mittel sind im Fachbereich allgemein bekannt und schließen z. B. Natrium dichloroisocyanurat ("NaDCC") ein.

Organische Peroxide, insbesondere Diacylperoxide

[0131] Diese werden ausführlich in Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Bd. 17, John Wiley and Sons, 1982, auf den Seiten 27-90 und insbesondere auf den Seiten 63-72, veranschaulicht, wobei alles davon hierin durch den Bezug darauf einbezogen ist. Wenn ein Diacylperoxid verwendet wird, wird es vorzugsweise eines sein, welches einen minimalen nachteiligen Einfluss auf die Fleckenbildung/Filmbildung ausübt. Bevorzugte Diacylperoxide schließen Dibenzoylperoxid ein.

Bleichmittelaktivatoren

[0132] Vorzugsweise wird, wenn die Zusammensetzung eine Persauerstoffbleichmittelkomponente enthält, die Zusammensetzung mit einem Aktivator (Persäure-Vorläufer) formuliert. Bevorzugte Aktivatoren werden aus der Gruppe gewählt, die aus Tetraacetylethylendiamin (TAED), Benzoylcaptoprolactam (BzCL), 4-Nitrobenzoylcaptoprolactam, 3-Chlorbenzoylcaptoprolactam, Benzoyloxybenzolsulfonat (BOBS), Nonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS), Phenylbenzoat (PhBz), Decanoyloxybenzolsulfonat (C₁₀-OBS), Benzoylvalerolactam (BZVL), Octanoyloxybenzolsulfonat (C₈-OBS), perhydrolysierbare Ester und Mischungen davon besteht, am stärksten bevorzugt aus Benzoylcaptoprolactam und Benzoylvalerolactam. Besonders bevorzugte Bleichmittelaktivatoren in dem pH-Bereich von etwa 8 bis etwa 9,5 sind jene, die so gewählt sind, dass sie eine OBS- oder VL-Abgangsgruppe aufweisen.

[0133] Bevorzugte Bleichmittelaktivatoren sind jene, welche in dem US-Patent Nr. 5 130 045, Mitchel et al., und 4 412 934, Chung et al., und in den gleichzeitig anhängigen Patentanmeldungen US-Seriennummern 08/064 624, 08/064 623, 08/064 621, 08/064 562, 08/064 564, 08/082 270 und der gleichzeitig anhängigen Anmeldung von M. Burns, A. D. Willey, R. T. Hartshorn, C. K. Ghosh, mit dem Titel "Bleaching Compounds Comprising Peroxyacid Activators Used With Enzymes" und mit der US-Seriennummer 08/133 691 (P&G Aktennummer 4890R) beschrieben sind, welche alle hierin durch den Bezug darauf einbezogen sind.

[0134] Das Molverhältnis von Persauerstoffbleichmittelverbindung (as AvO) zum Bleichmittelaktivator liegt in der vorliegenden Erfindung im Allgemeinen von mindestens 1 : 1, vorzugsweise von etwa 20 : 1 bis etwa 1 : 1, stärker bevorzugt von etwa 10 : 1 bis etwa 3 : 1.

[0135] Quaternäre substituierte Bleichmittelaktivatoren können ebenfalls eingeschlossen werden. Die vorliegenden Waschmittelzusammensetzungen umfassen vorzugsweise einen quaternären substituierten Bleichmittelaktivator (QSPA) oder eine quaternäre substituierte Persäure (QSP); stärker bevorzugt das Erstere. Bevorzugte QSBA-Strukturen werden weiter in den gleichzeitig anhängigen US-Seriennummern 08/298 903, 08/298 650, 08/298 906 und 08/298 904, eingereicht am 31. August 1994, beschrieben, die hierin durch den Bezug darauf einbezogen sind.

[0136] Anteile an Bleichmittelaktivatoren können hierin in breitem Maße variieren, z. B. von etwa 0,01 bis etwa 90 %, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, obgleich niedrigere Anteile, z. B. stärker bevorzugt von etwa 0,1 % bis etwa 30 %, sogar noch stärker bevorzugt von etwa 0,1 % bis etwa 20 %, sogar noch weiter bevorzugt von etwa 0,5 % bis etwa 10 %, selbst noch mehr bevorzugt von etwa 1 % bis etwa 8 %, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, noch typischer verwendet werden.

[0137] Bevorzugte hydrophile Bleichmittelaktivatoren schließen N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED) oder jedwedes seiner nahen Verwandten, einschließlich Triacetyl oder andere unsymmetrische Derivate, ein. TAED und die acetylierten Kohlenhydrate wie Glukosepentaacetat und Tetraacetylxylose sind bevorzugte hydrophile Bleichmittelaktivatoren. In Abhängigkeit von der Anwendung besitzen Acetyltriethylcitrat, eine Flüssigkeit, ebenfalls eine gewisse Nützlichkeit, sowie Phenylbenzoat.

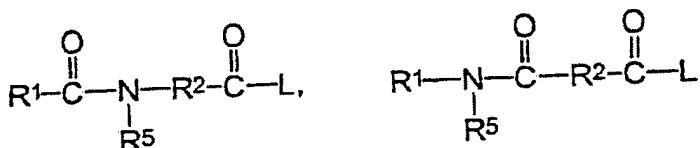
[0138] Bevorzugte hydrophobe Bleichmittelaktivatoren schließen substituierte Amidtypen, die im Detail nachstehend beschrieben sind, wie zu NAPAA verwandte Aktivatoren, und Aktivatoren, die mit bestimmten Imido-persäurebleichmittel verwandt sind, wie z. B. in dem US-Patent 5 061 807 beschrieben, eingereicht am 29. Ok-

tober 1991 und der Hoechst Aktiengesellschaft von Frankfurt, Deutschland, zugewiesen, ein.

[0139] Andere geeignete Bleichmittelaktivatoren schließen Natrium-4-benzyloxybenzolsulfonat (SBOBS); Natrium-1-methyl-2-benzyloxybenzol-4-sulfonat; Natrium-4-methyl-3-benzyloxybenzoat (SPCC); Trimethylammoniumtoluylbenzolsulfonat oder Natrium-3,5,5-trimethylhexanoyloxybenzolsulfonat (STHOBS) ein.

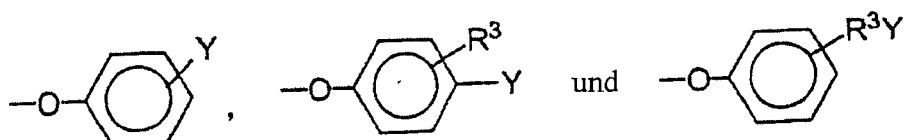
[0140] Bleichmittelaktivatoren können in jedweder Menge verwendet werden, typischerweise von bis zu 20 %, stärker bevorzugt von 0,1-10 Gew.-% der Zusammensetzung, obgleich höhere Anteile von 40 % oder mehr akzeptabel sind, z. B. in hochkonzentrierten Bleichmitteladditivproduktformen oder Formen, die für die Dosierung mit automatisierter Gerätschaft gedacht sind.

[0141] Stark bevorzugte Bleichmittelaktivatoren, die hierin brauchbar sind, sind Amid-substituiert und besitzen eine der folgenden Formeln:



oder Mischungen davon, worin R^1 Alkyl, Aryl oder Alkaryl mit etwa 1 bis etwa 14 Kohlenstoffatomen ist, einschließlich sowohl hydrophile Typen (kurzes R^1) und hydrophobe Typen (R^1 ist insbesondere 6, vorzugsweise etwa 8 bis etwa 12), R^2 ist Alkylen, Arylen oder Alkarylen mit etwa 1 bis etwa 14 Kohlenstoffatomen, R^5 ist H oder ein Alkyl, Aryl oder Alkaryl mit etwa 1 bis etwa 10 Kohlenstoffatomen und L ist eine Abgangsgruppe, welche hierin vorstehend definiert wurde.

[0142] Bevorzugte Bleichmittelaktivatoren schließen ebenfalls jene der obigen allgemeinen Formel ein, worin L aus der Gruppe gewählt ist, die aus Folgenden besteht:



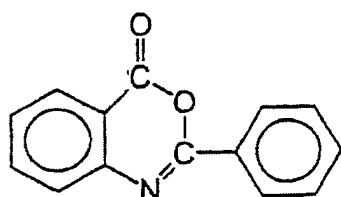
worin R^3 wie oben definiert ist und Y $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ oder $-\text{CO}_2^-\text{M}^+$ ist, worin M wie oben definiert ist. Bevorzugte Beispiele für Bleichmittelaktivatoren der obigen Formeln schließen Folgende ein:

(6-Octanamidocaproyl)oxybenzolsulfonat,

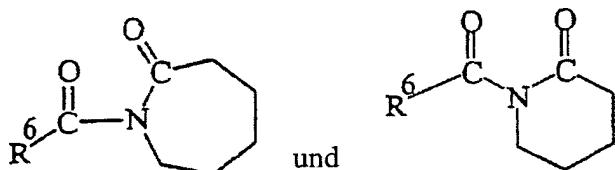
(6-Nonanamidocaproyl)oxybenzolsulfonat,

(6-Decanamidocaproyl)oxybenzolsulfonat und Mischungen davon.

[0143] Andere brauchbare Aktivatoren, welche in der US 4 966 723 offenbart sind, sind vom Benzoxazin-Typ, wie ein C_6H_4 -Ring, an dem in den 1,2-Positionen ein Rest $-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{R}^1)=\text{N}-$ kondensiert ist. Ein stark bevorzugter Aktivator des Benzoxazin-Typs ist:



Acylactamaktivatoren sind hierin sehr brauchbar, insbesondere die Acylcaprolactame (siehe z. B. WO 94-28102 A) und Acylcaprolactame (siehe US 5 503 639) der Formeln:



worin R^6 H, Alkyl, Aryl, Alkoxyaryl, eine Alkarylgruppe mit 1 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen oder substituiertes Phenyl mit etwa 6 bis etwa 18 Kohlenstoffatomen ist; siehe ebenfalls US 4 545 784, welche Acylcaprolactame

offenbart, einschließlich Benzoylcaprolactam, adsorbiert in Natriumperborat.

[0144] Nicht beschränkende Beispiele für zusätzliche Aktivatoren, die hierin brauchbar sind, können in US 4 915 854, US 4 412 934 und 4 634 551 gefunden werden.

[0145] Zusätzliche Aktivatoren, die hierin brauchbar sind, schließen jene der US 5 545 349 ein. Beispiele schließen Ester von einer organischen Säure und Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Glycerin, oder das Säureimid einer organischen Säure und Ethyldiamin ein; worin die organische Säure aus Methoxyessigsäure, 2-Methoxypropionsäure, p-Methoxybenzoësäure, Ethoxyessigsäure, 2-Ethoxypropionsäure, p-Ethoxybenzoësäure, Propoxyessigsäure, 2-Propoxypropionsäure, p-Propoxybenzoësäure, Butoxyessigsäure, 2-Butoxypropionsäure, p-Butoxybenzoësäure, 2-Methoxyethoxyessigsäure, 2-Methoxy-1-methylethoxyessigsäure, 2-Methoxy-2-methylethoxyessigsäure, 2-Ethoxyethoxyessigsäure, 2-(2-Ethoxyethoxy)propionsäure, p-(2-Ethoxyethoxy)benzoësäure, 2-Ethoxy-1-methylethoxyessigsäure, 2-Ethoxy-2-methylethoxyessigsäure, 2-Propoxyethoxyessigsäure, 2-Propoxy-1-methylethoxyessigsäure, 2-Propoxy-2-methylethoxyessigsäure, 2-Butoxyethoxyessigsäure, 2-Butoxy-1-methylethoxyessigsäure, 2-Butoxy-2-methylethoxyessigsäure, 2-(2-Methoxyethoxy)ethoxyessigsäure, 2-(2-Methoxy-1-methylethoxy)ethoxyessigsäure, 2-(2-Methoxy-2-methylethoxy)ethoxyessigsäure und 2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxyessigsäure gewählt wird.

[0146] Hierin brauchbar als Sauerstoffbleichmittel sind die anorganischen Peroxide wie Na_2O_2 , Superoxide wie KO_2 , organische Hydroperoxide wie Cumolhydroperoxid und t-Butylhydroperoxid, und die anorganischen Peroxosäuren und ihre Salze wie Peroxoschwefelsäuresalze, insbesondere die Kaliumsalze von Peroxodischwefelsäure, und stärker bevorzugt von Peroxomonoschwefelsäure, einschließlich die kommerzielle Triple-Salzform, welche als OXONE von DuPont vertrieben wird, und ebenfalls jedweden äquivalenten kommerziell verfügbaren Formen, wie CUROX von Akzo oder CAROAT von Degussa. Bestimmte organische Peroxide wie Dibenzoylperoxid können brauchbar sein, insbesondere vielmehr als Additive als primäre Sauerstoffbleichen.

[0147] Gemischte Sauerstoffbleichsysteme sind im Allgemeinen brauchbar, sowie es Mischungen von beliebigen Sauerstoffbleichen mit den bekannten Bleichaktivatoren, organischen Katalysatoren, enzymatischen Katalysatoren und Mischungen davon sind; außerdem können solche Mischungen ferner Aufheller, Fotobleichen und Farbstofftransferinhibitoren von im Fachbereich allgemein bekannten Typen einschließen.

[0148] Andere brauchbare Persäuren und Bleichaktivatoren liegen hierin in der Familie der Imidopersäuren und Imidobleichaktivatoren. Diese schließen Phthalolylimidoperoxycapronsäure und verwandte Arylimido-substituierte und Acyloxystickstoffderivate ein. Für Auflistungen solcher Verbindungen, Herstellungen und ihre Einbringung in Wäschewaschzusammensetzungen, einschließlich sowohl Granulate als auch Flüssigkeiten, siehe Folgende: US 5 487 818; US 5 470 988, US 5 466 825; US 5 419 846; US 5 415 796; US 5 391 324; US 5 328 634; US 5 310 934; US 5 279 757; US 5 246 620; US 5 245 075; US 5 294 362; US 5 423 998; US 5 208 340; US 5 132 431 und US 5 087 385.

[0149] Zusätzliche Bleichaktivatoren sind jene, welche in dem US-Patent 5 130 045, Mitchell et al., und 4 412 934, Chung et al., und den gleichzeitig anhängigen Patentanmeldungen US-Seriennummern 08/064 624, 08/064 623, 08/064 621, 08/064 562, 08/064 564, 08/082 270 und der gleichzeitigen Anmeldung von M. Burns, A. D. Willey, R. T. Hartshorn, C. K. Ghosh, mit dem Titel "Bleaching Compounds Comprising Peroxyacid Activators Used With Enzymes" und der US-Seriennummer 08/133 691 (P&G Aktennummer 4890R) beschrieben sind, wobei alle hier davon durch den Bezug darauf hierin einbezogen sind.

[0150] Quaternäre substituierte Bleichaktivatoren können ebenfalls eingeschlossen werden. Die vorliegenden Waschmittelzusammensetzungen umfassen vorzugsweise einen quaternären substituierten Bleichaktivator (QSBA) oder eine quaternäre substituierte Persäure (QSP); stärker bevorzugt das Erstere. Bevorzugte QSBA-Strukturen werden weiter in dem gleichzeitig anhängigen US-Patent Nr. 5 460 747, 5 584 888 und 5 578 136, das hierin durch den Bezug darauf einbezogen ist, beschrieben.

[0151] Brauchbare Diperoxysäuren schließen z. B. 1,12-Diperoxydodecansäure (DPDA); 1,9-Diperoxyazelaïnsäure; Diperoxybrassilsäure; Diperoxysebacinsäure und Diperoxyisophthalsäure; 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure; und 4,4'-Sulfonylbisperoxybenzoësäure ein. Aufgrund der Strukturen, in denen zwei relativ hydrophile Gruppen an den Enden des Moleküls liegen, wurden Diperoxysäuren manchmal separat von den hydrophilen und hydrophoben Monopersäuren klassifiziert, z. B. als "hydrotrop". Einige der Dipersäuren sind hydrophob in einem ziemlich buchstäblichen Sinne, insbesondere wenn sie einen langkettigen Rest aufweisen,

welcher die Peroxysäurereste separiert.

[0152] Es wird betont, dass, wenn Bleichaktivatoren verwendet werden, dann sind sie auf jene beschränkt, welche einen minimalen, vorzugsweise keinen Schaden bei den Kautschukkomponenten in einem Bleichverfahren des Haushalts verursachen.

Reduzierende Bleichen

[0153] Eine andere Klasse an brauchbaren Bleichen sind die so genannten reduzierenden Bleichen. Diese sind Reduktanten, welche im elektrochemischen Sinne "Reduzieren", anstelle zu oxidieren, wie es herkömmliche Bleichen tun. Beispiele für geeignete reduzierende Bleichen können in Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Bd. 17, John Wiley and Sons, 1982, gefunden werden und sind ausführlich veranschaulicht.

Enzymatische Quellen für Wasserstoffperoxid

[0154] Auf einem anderen Pfad als den oben veranschaulichten Sauerstoffbleichmitteln ist ein anderes geeignetes Wasserstoffperoxid erzeugendes System eine Kombination einer C₁-C₄-Alkanoloxidase und einem C₁-C₄-Alkanol, insbesondere eine Kombination von Methanoloxidase (MOX) und Ethanol. Solche Kombinationen sind in der WO 94/03003 beschrieben. Andere enzymatische Materialien, die mit dem Bleichen im Zusammenhang stehen, wie Peroxidasen, Halogenperoxidases, Oxidasen, Superoxiddismutases, Katalasen und ihre Verstärker oder noch gängiger Inhibitoren, können als optionale Bestandteile in den vorliegenden Zusammensetzungen verwendet werden.

Sauerstofftransfermittel und -vorläufer

[0155] Ebenfalls brauchbar hierin sind beliebige der bekannten organischen Bleichmittelkatalysatoren, Sauerstofftransfermittel und Vorläufer dafür. Diese schließen die Verbindungen selbst und/oder ihre Vorläufer, z. B. jedwedes geeignetes Keton zur Herstellung von Dioxiranen und/oder beliebige der Heteroatom enthaltenden Analoga von Dioxiranvorläufern oder Dioxiranen, wie Sulfoniminen R¹R²C=NSO₂R³, siehe EP 446 982 A, veröffentlicht 1991, und Sulfonyloxaziridine, z. B.



siehe EP 446 981 A, veröffentlicht 1991, ein. Bevorzugte Beispiele für solche Materialien schließen hydrophile oder hydrophobe Ketone, welche speziell in Verbindung mit Monoperoxsulfaten verwendet werden, um Dioxirane in situ zu bilden, und/oder die Imine, welche in der US 5 576 282 und den darin beschriebenen Referenzen beschrieben werden, ein. Sauerstoffbleichen, welche bevorzugt in Verbindung mit solchen Sauerstofftransfermitteln oder -vorläufern verwendet werden, schließen Percarboxysäuren und -salze, Percarbonsäuren und -salze, Peroxymonoschwefelsäure und -salze und Mischungen davon ein; siehe ebenfalls US 5 360 566, US 5 360 569; und US 5 370 626. In einer stark bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung eine Waschmittelzusammensetzung, welche einen Übergangsmetall-Bleichkatalysator beinhaltet, in Übereinstimmung mit der Erfindung, und organischem Bleichkatalysator wie einen vorstehend erwähnten, ein primäres Oxidationsmittel wie eine Wasserstoffperoxidquelle, einen hydrophilen Bleichaktivator und mindestens ein zusätzliches Reinigungsmittel, Oberflächenreiniger oder Hilfsstoff für das automatische Geschirrspülen. Bevorzugt unter solchen Zusammensetzungen sind jene, welche ferner einen Vorläufer für eine solche hydrophobe Sauerstoffbleiche einschließen.

pH-Wert der Zusammensetzung

[0156] Zusammensetzungen der Erfindung weisen einen pH-Bereich von etwa 2 bis etwa 13 auf, stärker bevorzugt ist der pH-Wert alkalisch, stärker bevorzugt von etwa 7 bis etwa 12,5, stärker bevorzugt von etwa 8 bis etwa 12, noch stärker bevorzugt von etwa 9 bis etwa 11,5. Wenn eine Zusammensetzung mit einem pH-Wert von mehr als 7 stärker wirksam sein sollte, sollte sie bevorzugterweise ein Puffersystem enthalten, das in der Lage ist, einen im Allgemeinen stärker alkalischen pH-Wert in der Zusammensetzung und in verdünnten Lösungen bereitzustellen, d. h. etwa 0,1 Gew.-% bis 0,4 %, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung der Zusammensetzung. Der pKa-Wert dieses Puffermittels sollte etwa 0,5 bis 1,0 pH-Einheiten unterhalb des gewünschten pH-Wertes der Zusammensetzung (bestimmt wie oben beschrieben) sein. Vorzugsweise sollte der pKa-Wert des Puffermittels etwa 7 bis etwa 10 betragen. Unter diesen Bedingungen reguliert das Puffermittel in wirksamster Weise den pH-Wert, während die niedrigste Menge davon verwendet wird.

[0157] Das Puffermittel kann ein aktives Reinigungsmittel selbst sein, oder es kann ein niedermolekulargewichtiges, organisches oder anorganisches Material sein, welches in dieser Zusammensetzung einzig zum Aufrechterhalten eines alkalischen pH-Wertes verwendet wird. Bevorzugte Puffermittel für Zusammensetzungen dieser Erfindung sind stickstoffhaltige Materialien. Einige Beispiele sind Aminosäuren wie Lysin oder Niederalkohol-Amine wie Mono-, Di- und Triethanolamin. Andere bevorzugte stickstoffhaltige Puffermittel sind Tri(hydroxymethyl)aminomethan($\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_3$ (TRIS), 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methylpropanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propanol, Dinatriumglutamat, N-Methyldiethanolamid, 1,3-Diaminopropanol, N,N'-Tetra-methyl-1,3-diamino-2-propanol, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)glycin (Bicin) und N-Tris(hydroxymethyl)methylglycin (Tricin). Mischungen von beliebigen der obigen sind ebenfalls akzeptabel. Brauchbare anorganische Puffer/Alkalinitäts-Quellen schließen die Alkalimetallcarbonate und Alkalimetallphosphate, z. B. Natriumcarbonat, Natriumpolyphosphat, ein. Für zusätzliche Puffer siehe McCutcheon's EMULSIFIERS AND DETERGENTS, nordamerikanische Ausgabe, 1997, McCutcheon Division, MC Publishing Company Kirk, und WO 95 07971, wobei beide davon hierin durch den Bezug darauf einbezogen sind.

[0158] Das Puffermittel, sofern verwendet, liegt in den Zusammensetzungen der hierin beschriebenen Erfindung in Anteilen von etwa 0,1 % bis 15 %, vorzugsweise von etwa 1 % bis 10 %, am meisten bevorzugt von etwa 2 % bis 8 %, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, vor.

[0159] Diamine – Es ist bevorzugt, dass die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Diamine im Wesentlichen frei von Verunreinigungen sind. Das heißt, mit "im Wesentlichen frei" ist gemeint, dass die Diamine über 95 % rein sind, d. h. vorzugsweise 97 %, stärker bevorzugt 99 %, noch mehr bevorzugt 99,5 %, frei an Verunreinigungen sind. Beispiele für Verunreinigungen, welche in kommerziell vertriebenen Diaminen vorliegen können, schließen 2-Methyl-1,3-diaminobutan und Alkylhydropyrimidin ein. Ferner nimmt man, dass die Diamine frei von Oxidationsreaktanten sein sollten, um einen Diaminabbau und eine Ammoniakbildung zu vermeiden.

[0160] Es ist weiterhin bevorzugt, dass die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung frei an "schlechtem Geruch" sind. Das heißt, der Geruch des Kopfraumes sollte keine negative olfaktorische Reaktion bei dem Verbraucher auslösen. Dies kann auf vielen Wegen erreicht werden, einschließlich der Verwendung von Parfüms, um die unerwünschten Gerüche zu maskieren, der Verwendung von Stabilisatoren wie Antioxidantien, Chelatbildern etc., und/oder der Verwendung von Diaminen, welche im Wesentlichen frei von Verunreinigungen sind. Man nimmt an, ohne dass man durch eine Theorie gebunden sein möchte, dass es die in den Diaminen vorliegenden Verunreinigungen sind, welche die meisten der schlechten Gerüche in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verursachen. Diese Verunreinigungen können sich während der Herstellung und Lagerung der Diamine bilden. Sie können ebenfalls während der Herstellung und Lagerung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gebildet werden. Die Verwendung von Stabilisatoren wie Antioxidantien und Chelatbildern inhibiert und/oder verhindert die Bildung von diesen Verunreinigungen in der Zusammensetzung von dem Zeitpunkt der Herstellung bis zur letztendlichen Verwendung durch den Verbraucher und noch weiter. Somit ist es am meisten bevorzugt, die Bildung von diesen schlechten Gerüchten durch die Zugabe von Parfüms, Stabilisatoren und/oder der Verwendung von Diaminen, welche im Wesentlichen frei von Verunreinigungen sind, zu entfernen, zu unterdrücken und/oder zu verhindern.

[0161] Bevorzugte organische Diamine sind jene, in welchen der pK1-Wert und pK2-Wert im Bereich von etwa 8,0 bis etwa 11,5, vorzugsweise im Bereich von etwa 8,4 bis etwa 11, noch stärker bevorzugt von etwa 8,6 bis etwa 10,75 liegt. Bevorzugte Materialien unter Berücksichtigung des Leistungsvermögens und der Versorgung sind 1,3-Bis(methylamin)-cyclohexan, 1,3-Propandiamin (pK1 = 10,5; pK2 = 8,8), 1,6-Hexandiamin (pK1 = 11; pK2 = 10), 1,3-Pentandiamin (Dytek EP) (pK1 = 10,5; pK2 = 8,9), 2-Methyl-1,5-pentandiamin (Dytek A) (pK1 = 11,2; pK2 = 10,0). Andere bevorzugte Materialien sind die primären primären Diamine mit Alkyl-En-Spacern, die im Bereich von C4 bis C8 liegen. Im Allgemeinen nimmt man an, dass primäre Diamine gegenüber sekundären und tertiären Diaminen bevorzugt sind.

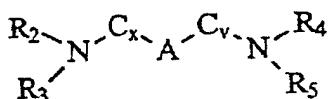
[0162] Definition von pK1 und pK2 – Wie hierin verwendet sind "pKa1" und "pKa2" Quantitäten eines Typs, der zusammengefasst für jene im Fachbereich Erfahrenen als "pKa" bekannt ist. pKa wird hierin in gleicher Weise verwendet, wie es gängigerweise für Menschen, die im Fachbereich der Chemie erfahren sind, bekannt ist. Hierin angegebene Werte können aus der Literatur erhalten werden, wie aus "Critical Stability Constants: Volume 2, Amines" von Smith und Martel, Plenum Press, NY und London, 1975. Zusätzliche Information bezüglich pKa's kann aus relevanter Unternehmensliteratur erhalten werden, wie der von Dupont vertriebenen Information, einem Lieferanten von Diaminen.

[0163] Als eine Arbeitsdefinition hierin wird der pKa-Wert der Diamine in einer gesamtwässrigen Lösung bei 25 °C und für eine Ionenstärke zwischen 0,1 bis 0,5 M spezifiziert. Der pKa ist eine Gleichgewichtskonstante,

welche mit der Temperatur und der Ionenstärke sich verändern kann; somit befinden sich die in der Literatur angegebenen Werte manchmal nicht in Übereinstimmung, und zwar in Abhängigkeit von dem Messverfahren und den Messbedingungen. Um Unzweideutigkeit zu eliminieren, sind die relevanten Bedingungen und/oder Referenzen, welche für pKa-Werte dieser Erfindung verwendet werden, wie hierin oder in "Critical Stability Constants: Volume 2, Amines" definiert. Ein typisches Verfahren der Messung ist die potentiometrische Titration der Säure mit Natriumhydroxid und die Bestimmung des pKa-Wertes durch geeignete Verfahren, wie in "The Chemist's Ready Reference Handbook" von Shugar und Dean, McGraw Hill, NY, 1990 beschrieben und mit Referenzen belegt.

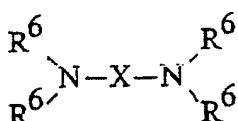
[0164] Es wurde bestimmt, dass Substituenten und Strukturmodifikationen, welche den pK1 und pK2 auf unter etwa 8,0 senken, unerwünscht sind und Verluste im Leistungsvermögen verursachen. Dies kann Substitutionen einschließen, die zu ethoxylierten Diaminen, Hydroxyethyl-substituierten Diaminen, Diaminen mit Sauerstoff in der Beta (und weniger in der Gamma-)Position zu dem Stickstoff in der Abstandsgruppe (z. B. Jeffamine EDR 148) führt. Darüber hinaus sind auf Ethylendiamin basierende Materialien ungeeignet.

[0165] Die hierin brauchbaren Diamine können durch die folgende Struktur definiert werden:



worin R_{2-5} unabhängig gewählt wird aus H, Methyl, $-CH_3CH_2$ und Ethylenoxiden; C_x und C_y unabhängig gewählt werden aus Methylengruppen oder verzweigten Alkylgruppen, worin $x + y$ zwischen etwa 3 und etwa 6 liegt; und A optional vorliegt und aus elektronengebenden oder -abziehenden Resten gewählt ist, die gewählt sind, um die pK_a -Werte des Diamins auf den gewünschten Bereich einzustellen. Wenn A vorliegt, dann müssen sowohl x als auch y beide 1 oder höher sein.

[0166] Alternativ können die bevorzugten Diamine jene mit einem Molekulargewicht von weniger als oder gleich 400 g/Mol sein. Es ist bevorzugt, dass diese Diamine die folgende Formel besitzen:



worin jedes R⁶ unabhängig gewählt wird aus der Gruppe, die aus Wasserstoff-, linearem oder verzweigtem C₁-C₄-Alkyl, Alkylenoxy der Formel:

$$-(R^7O)_mR^8$$

worin R^7 lineares oder verzweigtes C_2 - C_4 -Alkylen ist, und Mischungen davon gewählt wird; R^8 Wasserstoff C_1 - C_4 -Alkyl und Mischungen davon ist; m 1 bis etwa 10 ist; X eine Einheit ist, die gewählt wird aus:

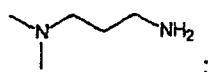
i) linearem C_3 - C_{10} -Alkylen, verzweigtem C_3 - C_{10} -Alkylen, cyclischem C_3 - C_{10} -Alkylen, verzweigtem cyclischen C_3 - C_{10} -Alkylen, einem Alkylenoxyalkylen der Formel:

$$-(R^7O)_mR^7$$

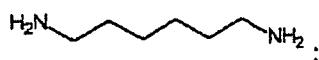
worin R^7 und m das gleiche wie hierin oben definiert sind:

ii) linearem $C_3-C_{10}^-$, verzweigtem linearen $C_3-C_{10}^-$, cyclischem $C_3-C_{10}^-$, verzweigtem cyclischen $C_3-C_{10}^-$ -Alkylen, $C_6-C_{10}^-$ -Arylen, worin die Einheit ein oder mehrere Elektronen abgebende oder Elektronen abziehende Reste umfasst, welche das Diamin mit einem pK_a -Wert von mehr als etwa 8 versehen; und

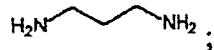
Reste umfasst, welche das Diamin mit einem $p\text{Ka}$ -Wert von mehr als etwa 6 versehen, und
 iii) Mischungen von (i) und (ii), mit der Maßgabe, dass das Diamin einen $p\text{Ka}$ -Wert von mindestens etwa 8 aufweist. Beispiele für bevorzugte Diamine schließen die Folgenden ein:



Dimethylaminopropylamin:



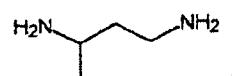
1,6-Hexandiamin:



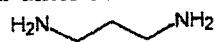
1,3-Propandiamin –



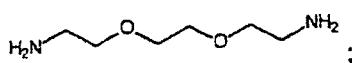
2-Methyl-1,5-pentandiamin –



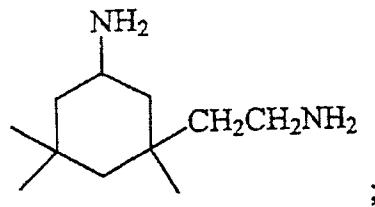
1,3-Pentandiamin, verfügbar unter dem Handelsnamen Dytex EP



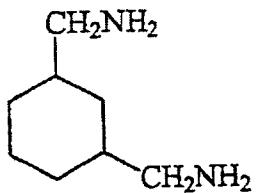
1-Methyl-diaminopropan –



Jeffamine DER 148 –



Isophorondiamin –



1,3-Bis(methylamin)-cyclohexan

und Mischungen davon.

Lösungsmittel

[0167] Optional können die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weiterhin ein oder mehrere Lösungsmittel umfassen. Diese Lösungsmittel können in Verbindung mit einem wässrigen flüssigen Träger verwendet werden, oder sie können verwendet werden, ohne dass irgendein wässriger flüssiger Träger vorliegt. Lösungsmittel werden breit gefasst als Verbindungen definiert, welche bei Temperaturen von 20–25 °C flüssig sind, und welche nicht als Tenside angesehen werden. Eines der unterscheidenden Merkmale ist, dass Lösungsmittel dazu neigen, eher als diskrete Ganzheiten im Vergleich zu breiten Mischungen von Verbindungen vorzuliegen. Einige Lösungsmittel, welche in Reinigungs zusammensetzungen für harte Oberflächen der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, enthalten 1 Kohlenstoffatom bis 35 Kohlenstoffatome und enthalten benachbarte lineare, verzweigte oder cyclische Kohlenwasserstoffreste mit nicht mehr als 8 Kohlenstoffatomen. Beispiele für geeignete Lösungsmittel für die vorliegende Erfindung schließen Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, 2-Methylpyrrolidinon, Benzylalkohol und Morpholin-n-oxid ein. Bevorzugt unter diesen Lösungsmitteln sind Methanol und Isopropanol.

[0168] Die hierin verwendeten Zusammensetzungen können gegebenenfalls einen Alkohol mit einer Kohlenwasserstoffkette, die 8 bis 18 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 12 bis 16, umfasst, enthalten. Die Kohlenwasserstoffkette kann verzweigt oder linear sein, und sie kann ein Mono-, Di- oder Polyalkohol sein. Die hierin verwendeten Zusammensetzungen können gegebenenfalls 0,1 % bis 3 %, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, eines solchen Alkohols und Mischungen davon umfassen, vorzugsweise 0,1 % bis 1 %.

[0169] Die Lösungsmittel, welche hierin verwendet werden können, schließen all jene, die jenen im Fachbereich von Reinigerzusammensetzungen für harte Oberflächen Erfahrenen bekannt sind, ein. Geeignete Lösungsmittel zur Verwendung hierin schließen Ether und Diether mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 6 bis 12 Kohlenstoffatomen und stärker bevorzugt 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ein. Ebenfalls sind andere geeignete Lösungsmittel Glykole oder alkoxylierte Glykole, alkoxylierte aromatische Alkohole, aromatische Alkohole, aliphatische verzweigte Alkohole, alkoxylierte aliphatische verzweigte Alkohole, alkoxylierte lineare C₁-C₅-Alkohole, lineare C₁-C₅-Alkohole, C₈-C₁₄-Alkyl- und Cycloalkyl-Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe, C₆-C₁₆-Glykolether und Mischungen davon.

[0170] Geeignete Glykole, welche hierin verwendet werden können, entsprechen der Formel HO-CR1R2-OH, worin R1 und R2 unabhängig H oder eine gesättigte oder ungesättigte, aliphatische C2-C10-Kohlenwasserstoffkette und/oder cyclisch sind. Geeignete Glykole, die hierin verwendet werden können, sind Dodecanglykol und/oder Propandiol.

[0171] Geeignete alkoxylierte Glykole, welche hierin verwendet werden können, entsprechen der Formel R-(A)n-R1-OH, worin R H, OH, ein lineares, gesättigtes oder ungesättigtes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 15 und stärker bevorzugt 2 bis 10, ist, worin R1 H oder ein lineares, gesättigtes oder ungesättigtes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 15 und stärker bevorzugt 2 bis 10 ist, und A eine Alkoxygruppe, vorzugsweise Ethoxy, Methoxy und/oder Propoxy, ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2 ist. Geeignete alkoxylierte Glykole, die hierin zu verwenden sind, sind Methoxyoctadecanol und/oder Ethoxyethoxyethanol.

[0172] Geeignete alkoxylierte aromatische Alkohole, welche hierin verwendet werden können, entsprechen der Formel R(A)_n-OH, worin R eine Alkyl-substituierte oder Nicht-Alkyl-substituierte Arylgruppe mit 1 mit 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 15 und stärker bevorzugt 2 bis 10 ist, worin A eine Alkoxygruppe, vorzugsweise Butoxy, Propoxy und/oder Ethoxy, ist, und n eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2, ist. Geeignete alkoxylierte aromatische Alkohole sind Benzoxyethanol und/oder Benzoxypropanol.

[0173] Geeignete aromatische Alkohole, welche hierin verwendet werden können, entsprechen der Formel R-OH, worin R eine Alkyl-substituierte oder Nicht-Alkyl-substituierte Arylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 15 und stärker bevorzugt 1 bis 10, ist. Zum Beispiel ist ein geeigneter aromatischer Alkohol, der hierin zu verwenden ist, Benzylalkohol.

[0174] Geeignete aliphatische verzweigte Alkohole, welche hierin verwendet werden können, entsprechen der Formel R-OH, worin R eine verzweigte gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 15 und stärker bevorzugt 5 bis 12, ist. Besonders geeignete aliphatische verzweigte Alkohole, die hierin zu verwenden sind, schließen 2-Ethylbutanol und/oder 2-Methylbutanol ein.

[0175] Geeignete alkoxylierte aliphatische verzweigte Alkohole, welche hierin verwendet werden können, entsprechen der Formel R(A)_n-OH, worin R eine verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 15 und stärker bevorzugt 5 bis 12, ist, worin A eine Alkoxygruppe, vorzugsweise Butoxy, Propoxy und/oder Ethoxy, ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2 ist. Geeignete alkoxylierte aliphatische verzweigte Alkohole schließen 1-Methylpropoxyethanol und/oder 2-Methylbutoxyethanol ein.

[0176] Geeignete alkoxylierte lineare C₁-C₅-Alkohole, welche hierin verwendet werden können, entsprechen der Formel R(A)_n-OH, worin R eine lineare, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 4, ist, worin A eine Alkoxygruppe, vorzugsweise Butoxy, Propoxy und/oder Ethoxy, ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2, ist. Geeignete alkoxylierte aliphatische lineare C₁-C₅-Alkohole sind Butoxypropoxypropanol (n-BPP), Butoxyethanol, Butoxypropanol, Ethoxyethanol oder Mischungen davon. Butoxypropoxypropanol ist im Handel unter dem Handelsnamen n-BPP® von Dow Chemical verfügbar.

[0177] Geeignete lineare C₁-C₅-Alkohole, welche hierin verwendet werden können, entsprechen der Formel R-OH, worin R eine lineare, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 4 ist. Geeignete lineare C₁-C₅-Alkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol oder Mischungen davon.

[0178] Andere geeignete Lösungsmittel schließen Butyldiglykolether (BDGE), Butyltriglykolether, Teramylalkohol und dergleichen ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Besonders bevorzugte Lösungsmittel, welche hierin verwendet werden können, sind Butoxypropoxypropanol, Butyldiglykolether, Benzylalkohol, Butoxypro-

panol, Ethanol, Methanol, Isopropanol und Mischungen davon.

[0179] Typischerweise umfassen die in den Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendeten Zusammensetzungen vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% der gesamten Zusammensetzung eines Lösungsmittels oder Mischungen davon, vorzugsweise 0,5 bis 10 %, noch stärker bevorzugt 3 % bis 10 % und sogar noch stärker bevorzugt 1 % bis 8 Gew.-%.

[0180] Andere geeignete Lösungsmittel zur Verwendung hierin schließen Propylenglykolderivate wie n-Butoxypropanol und n-Butoxypropoxypropanol, wasserlösliche CARBITOL®-Lösungsmittel oder wasserlösliche CELLOSOLVE®-Lösungsmittel ein; wasserlösliche CARBITOL®-Lösungsmittel sind Verbindungen der 2-(2-Alkoxyethoxy)ethanol-Klasse, worin die Alkoxygruppe von Ethyl, Propyl oder Butyl abgeleitet ist; ein bevorzugtes wasserlösliches Carbitol ist 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol, welches ebenfalls als Butylcarbitol bekannt ist. Wasserlösliche CELLOSOLVE®-Lösungsmittel sind Verbindungen der 2-Alkoxyethoxyethanol-Klasse, wobei 2-Butoxyethoxyethanol bevorzugt ist. Andere geeignete Lösungsmittel schließen Benzylalkohol und Diole wie 2-Ethyl-1,3-hexandiol und 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol und Mischungen davon ein. Einige bevorzugte Lösungsmittel zur Verwendung hierin sind n-Butoxypropoxypropanol, BUTYL CARBITOL® und Mischungen davon.

[0181] Die Lösungsmittel können ebenfalls aus der Gruppe von Verbindungen gewählt werden, die Etherderivate von Mono-, Di- und Triethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykolethern und Mischungen davon umfasst. Die Molekulargewichte dieser Lösungsmittel sind bevorzugterweise weniger als 350, stärker bevorzugt liegen sie zwischen 100 und 300, noch stärker bevorzugt zwischen 115 und 250. Beispiele für bevorzugte Lösungsmittel schließen z. B. Mono-Ethylenglykol-n-hexylether, Mono-Propylenglykol-n-butylether und Tri-Propylenglykolmethylether ein. Ethylenglykol- und Propylenglykolether sind im Handel von der Dow Chemical Company unter dem Handelsnamen "Dowanol" und von der Arco Chemical Company unter dem Handelsnamen "Arcosolv" verfügbar. Andere bevorzugte Lösungsmittel, einschließlich Mono- und Di-Ethylenglykol-n-hexylether, sind von der Union Carbide Company verfügbar.

Hydrophobes Lösungsmittel

[0182] Um die Reinigung in flüssigen Zusammensetzungen zu verbessern, kann man ein hydrophobes Lösungsmittel verwenden, welches Reinigungsaktivität besitzt. Die hydrophoben Lösungsmittel, welche in den hierin beschriebenen Reinigungszusammensetzungen für harte Oberflächen angewendet werden können, können jede beliebigen allgemein bekannten "entfettenden" Lösungsmittel sein, die gängigerweise z. B. in der Trockenreinigungsindustrie, in der Industrie zum Reinigen für harte Oberflächen und der Metallbearbeitungsindustrie verwendet werden.

[0183] Eine brauchbare Definition für solche Lösungsmittel, kann aus den Löslichkeitsparametern, wie sie in "The Hoy", eine Veröffentlichung der Union Carbide, dargestellt sind, abgeleitet werden. Der brauchbarste Parameter scheint der Wasserstoffbindungsparameter zu sein, welcher durch die folgende Formel

$$\gamma H = \gamma T \left[\frac{a-1}{a} \right]^{1/2}$$

worin γH der Wasserstoffbindungsparameter ist, a die Aggregationszahl ist, ($\log a = 3,39066 T_b/T_c - 0,15848 - \log M$), und

d

γT der Löslichkeitsparameter ist, welcher aus folgender Formel erhalten wird:

$$\gamma T = \left[\frac{(\Delta H_{25} - RT)d}{M} \right]^{1/2}$$

worin ΔH_{25} die Verdampfungswärme bei 25 °C ist, R die Gaskonstante (1,987 Cal./Mol/Grad) ist, T die absolute Temperatur in °K ist, T_b der Siedepunkt in °K, T_c die kritische Temperatur in °K ist, d die Dichte in g/ml ist und M das Molekulargewicht ist.

[0184] Für die hierin beschriebenen Zusammensetzungen betragen die Wasserstoffbindungsparameter vorzugsweise weniger als 7,7, stärker bevorzugt 2 bis 7, oder 7,7, und noch stärker bevorzugt 3 bis 6. Lösungsmittel mit niedrigeren Zahlen sind zunehmend schwer in den Zusammensetzungen zu solubilisieren und haben eine größere Tendenz, eine Trübung auf Glas zu verursachen. Höhere Zahlen erfordern mehr Lösungsmittel, um eine gute Fett/Öl-Schmutz-Reinigung bereitzustellen. und haben eine größere Tendenz, eine Trübung auf Glas zu verursachen. Höhere Zahlen erfordern mehr Lösungsmittel, um eine gute Fett/Öl-Schmutz-Reinigung bereitzustellen.

[0185] Hydrophobe Lösungsmittel werden typischerweise, sofern sie vorhanden sind, in Anteilen von 0,5 % bis 30 %, vorzugsweise von 2 % bis 15 %, noch stärker bevorzugt von 3 % bis 6 % verwendet. Verdünnte Zusammensetzungen weisen typischerweise Lösungsmittel in Anteilen von 1 % bis 10 %, stärker bevorzugt von 3 % bis 6 % auf. Konzentrierte Zusammensetzungen enthalten 10 % bis 30 %, vorzugsweise 10 % bis 20 % an Lösungsmittel.

[0186] Viele solcher Lösungsmittel umfassen Kohlenwasserstoff- oder halogenierte Kohlenwasserstoffreste des Alkyl- oder Cycloalkyltyps und besitzen einen Siedepunkt, der gut über Raumtemperatur liegt, d. h. über 20 °C.

[0187] Ein stark bevorzugtes Lösungsmittel ist Limonen, welches nicht nur eine gute Fettentfernung zeigt, sondern ebenfalls angenehme Geruchseigenschaften.

[0188] Der Formulator von Zusammensetzungen des vorliegenden Typs wird bezüglich der Auswahl an Lösungsmittel teilweise durch das Anfordern, gute Fettschneide- bzw. Fettaussalzeigenschaften bereitzustellen, und teilweise durch ästhetische Berücksichtigungen geleitet. Zum Beispiel fungieren Kerosinkohlenwasserstoffe ziemlich gut für die Fettschneidung (grease cutting) in den vorliegenden Zusammensetzungen, können jedoch von schlechtem Geruch sind. Kerosin muss ausgesprochen rein sein, bevor es verwendet wird, selbst in kommerziellen Situationen. Für den Einsatz zu Hause, wo schlechte Geräusche nicht toleriert werden würden, würde der Formulator wahrscheinlicher Lösungsmittel wählen, welche einen relativ angenehmen Geruch besitzen, oder Gerüche, welche vernünftig durch eine Parfümerisierung modifiziert werden können.

[0189] Die aromatischen C₆-C₉-Alkylösungsmittel, insbesondere die C₆-C₉-Alkylbenzole, vorzugsweise Octylbenzol, zeigen ausgezeichnete Fettentfernungseigenschaften und besitzen einen geringen, angenehmen Geruch. In gleicher Weise besitzen die Olefinlösungsmittel einen Siedepunkt von mindestens 100 °C, insbesondere Alpha-Olefine, vorzugsweise 1-Decen oder 1-Dodecen, sind ausgezeichnete Fettentfernungslösungsmittel.

[0190] Im Allgemeinen besitzen hierin brauchbare Glykolether die Formel R¹¹O-(R¹²O-)_m1H, worin jedes R¹¹ eine Alkylgruppe ist, welche 3 bis 8 Kohlenstoffatome enthält, jedes R¹² entweder Ethylen oder Propylen ist, und m¹ eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist. Die am meisten bevorzugten Glykolether werden aus der Gruppe gewählt, die aus Monopropylenglykolmonopropylether, Dipropylenglykolmonobutylether, Monopropylenglykolmonobutylether, Ethylenglykolmonoheptylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonoheptylether, Monoethylenglykolmonobutylether, Monoethylenglykolmonohexylether und Mischungen davon besteht.

[0191] Ein besonders bevorzugter Typ von Lösungsmittel für diese Reinigerzusammensetzungen für harte Oberflächen umfasst Diole mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen in ihrer Molekülstruktur. Bevorzugte Diollösungsmittel besitzen eine Löslichkeit in Wasser von 0,1 bis 20 g/100 g Wasser bei 20 °C. Die Diollösungsmittel verleihen zusätzlich zu ihrem guten Fettschneidevermögen den Zusammensetzungen eine verstärkte Zähigkeit, Calciumseifenschmutz von Oberflächen, wie Badewannen- und Duschkabinenwänden, zu entfernen. Diese Schmutzarten sind besonders schwierig zu entfernen, insbesondere für Zusammensetzungen, welche kein Scheuermittel enthalten. Andere Lösungsmittel wie Benzylalkohol, n-Hexanol und Phthalsäureester von C₁₋₄-Alkoholen können ebenfalls verwendet werden.

[0192] Lösungsmittel wie Kieferöl, Orangenterpen, Benzylalkohol, n-Hexanol, Phthalsäureester von C₁₋₄-Alkoholen, Butoxypropanol, Butyl Carbitol® und 1-(2-n-Butoxy-1-methylethoxy)propan-2-ol (ebenfalls als Butoxypropoxypropanol oder Dipropylenglykolmonobutylether bezeichnet), Hexyldiglykol (Hexyl Carbitol®, Butyltriglykol, Diole wie 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol und Mischungen davon können verwendet werden. Das Butoxy-Propanol-Lösungsmittel sollte nicht mehr als 20 %, vorzugsweise nicht mehr als 10 %, noch stärker bevorzugt nicht mehr als 7 % des sekundären Isomeren, bei dem die Butoxygruppe an dem sekundären Atom des Propanols gebunden ist, für einen verbesserten Geruch aufweisen.

[0193] Der Anteil an hydrophobem Lösungsmittel liegt vorzugsweise, sofern vorhanden, zwischen 1 % und 15 %, stärker bevorzugt von 2 % bis 12 %, noch stärker bevorzugt von 5 % bis 10 %.

Hydrotrope

[0194] Die bei den Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendeten Zusammensetzungen können gegebenenfalls ein oder mehr Materialien umfassen, welche Hydrotrope sind. Hydrotrope, welche für die Verwendung in den hierin beschriebenen Zusammensetzungen geeignet sind, schließen die C₁-C₃-Alkylarylsulfonate, C₆-C₁₂-Alkanole, C₁-C₆-carboxyliischen Sulfate und Sulfonate, Harnstoff, C₁-C₆-Hydrocarboxylate, C₁-C₄-Carboxylate, organische C₂-C₄-Disäuren und Mischungen dieser hydrotropen Materialien ein. Die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung umfasst vorzugsweise 0,5 % bis 8 %, bezogen auf das Gewicht der flüssigen Reinigungsmittelzusammensetzung, eines Hydrotrops, gewählt aus Alkalimetall- und Calciumxylol und Toluolsulfonaten.

[0195] Geeignete C₁-C₃-Alkylarylsulfonate schließen Natrium-, Kalium-, Calcium- und Ammoniumxylolsulfonate; Natrium-, Kalium-, Calcium- und Ammoniumtoluolsulfonate; Natrium-, Kalium-, Calcium- und Ammoniumcumolsulfonate; und Natrium-, Kalium-, Calcium- und Ammonium-substituierte oder nicht substituierte Naphthalinsulfonate und Mischungen davon ein.

[0196] Geeignete C₁-C₈-carboxyliische Sulfat- oder -Sulfonatsalze sind beliebige wasserlösliche Salze oder organische Verbindungen, die 1 bis 8 Kohlenstoffatome (ausschließlich Substituentengruppen) umfassen, welche mit Sulfat oder Sulfonat substituiert sind und mindestens eine Carboxylgruppe aufweisen. Die substituierte organische Verbindung kann cyclisch, acyclisch oder aromatisch sein, d. h. Benzolderivate. Bevorzugte Alkylverbindungen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die mit Sulfat oder Sulfonat substituiert sind und 1 bis 2 Carboxylgruppen aufweisen. Beispiele für diesen Typ an Hydrotrop schließen Sulfosuccinatsalze, Sulfophthalsäuresalze, Sulfoessigsäuresalze, m-Sulfobenzoësäuresalze und Diestersulfosuccinate, vorzugsweise die Natrium- oder Kaliumsalze, wie sie in der US 3 915 903 beschrieben sind, ein.

[0197] Geeignete C₁-C₄-Hydrocarboxylate und C₁-C₄-Carboxylate zur Verwendung hierin schließen Acetate und Propionate und Citrate ein. Geeignete C₂-C₄-Disäuren zur Verwendung hierin schließen Bernstein-, Glutar- und Adipinsäuren ein.

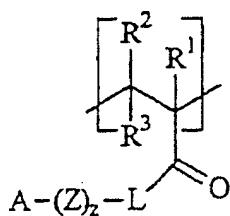
[0198] Andere Verbindungen, welche hydrotrope Effekte bereitstellen, die zur Verwendung als ein Hydrotrop geeignet sind, schließen C₆-C₁₂-Alkanole und Harnstoff ein.

[0199] Bevorzugte Hydrotrope zur Verwendung hierin sind Natrium-, Kalium-, Calcium- und Ammoniumcumolsulfonat; Natrium-, Kalium-, Calcium- und Ammoniumxylolsulfonat; Natrium-, Kalium-, Calciumnat und Calciumxylolsulfonat und Mischungen davon. Diese bevorzugten hydrotropen Materialien können in der Zusammensetzung bis zu einem Anteil von 0,5 bis 6 Gew.-% vorliegen.

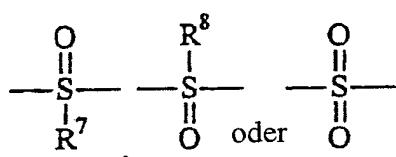
Polymere Schaumstabilisatoren

[0200] Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können ebenfalls einen Schaumstabilisator enthalten. Die Zusammensetzungen umfassen vorzugsweise mindestens eine wirksame Menge der hierin beschriebenen polymeren Schaumstabilisatoren, stärker bevorzugt etwa 0,01 % bis etwa 10 %, noch stärker bevorzugt etwa 0,05 % bis etwa 5 %, darüber hinaus noch stärker bevorzugt etwa 0,1 % bis etwa 2 Gew.-% der Zusammensetzung. Was hierin mit einer wirksame Menge "an polymeren Schaumstabilisatoren" gemeint ist, ist, dass das Schaumvolumen und die Schaumdauer, die durch die hier beschriebenen Zusammensetzungen erzeugt werden, für einen verlängerten Zeitraum im Vergleich zu einer Zusammensetzung, welche nicht einen oder mehrere der hierin beschriebenen polymeren Schaumstabilisatoren umfasst, aufrecht erhalten werden. Darüber hinaus können polymeren Schaumstabilisatoren als freie Base oder als ein Salz vorliegen. Typischerweise schließen Gegenionen Citrat, Maleat, Sulfat, Chlorid etc. ein.

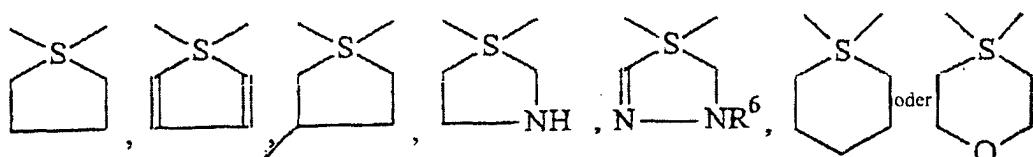
[0201] Ein bevorzugter polymerer Schaumstabilisator sind Polymere, die mindestens eine monomere Einheit in der folgenden Formel umfassen:



worin jedes von R¹, R² und R³ unabhängig aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Wasserstoff, C₁- bis C₆-Alkyl und Mischungen davon besteht, vorzugsweise Wasserstoff, C₁- bis C₃-Alkyl, stärker bevorzugt Wasserstoff oder Methyl. L wird aus der Gruppe gewählt, die aus einer Bindung, O, NR⁶, SR⁷R⁸ und Mischungen davon besteht, vorzugsweise O, NR⁶, worin R⁶ aus der Gruppe gewählt wird, die aus Wasserstoff, C₁- bis C₈-Alkyl und Mischungen davon, besteht, vorzugsweise Wasserstoff, C₁ bis C₃ und Mischungen davon, stärker bevorzugt Wasserstoff, Methyl; jedes von R⁷ und R⁸ sind unabhängig Wasserstoff, O, C₁- bis C₈-Alkyl und Mischungen davon, vorzugsweise Wasserstoff, C₁ bis C₃ und Mischungen davon, stärker bevorzugt Wasserstoff oder Methyl. Mit "O" ist ein über eine Doppelbindung gebundenes Sauerstoff gemeint wie eine Carbonylgruppe. Ferner bedeutet dies, dass wenn eines oder beide R⁷R⁸ "O" ist SR⁷R⁸ die folgenden Strukturen aufweisen können:

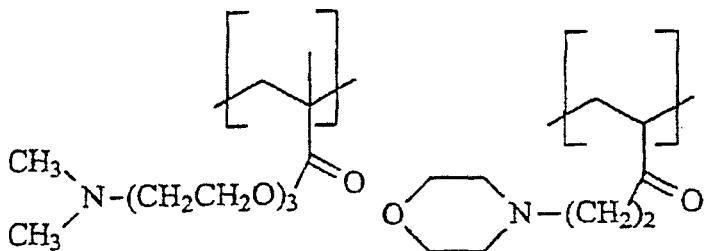


[0202] Alternativ bilden SR⁷R⁸ einen 4 bis 7 Kohlenstoffatome enthaltenden heterocyclischen Ring, welche gegebenenfalls zusätzliche Heteroatome enthalten und optional substituiert sind. Zum Beispiel können SR⁷R⁸ Folgende sein:

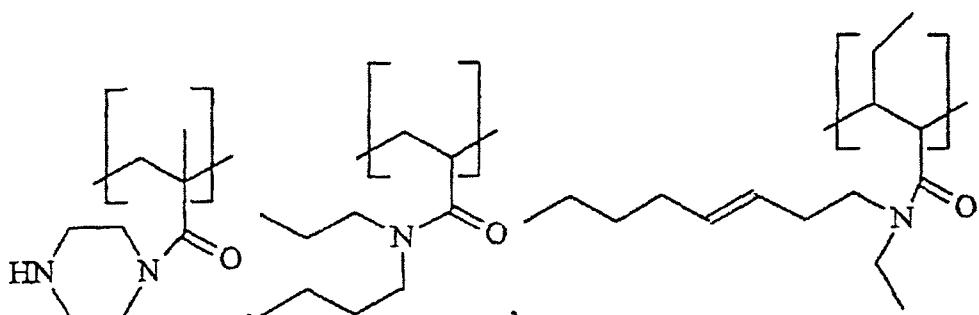


[0203] Gleichwohl ist es bevorzugt, dass SR⁷R⁸, sofern vorhanden, nicht ein Heterocyclus ist.

[0204] Wenn L eine Bindung ist, bedeutet dies, dass dort eine direkte Verknüpfung oder Bindung zwischen dem Carbonylkohlenstoffatom zu Z vorliegt, wenn z nicht null ist. Zum Beispiel:



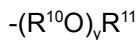
[0205] Wenn L eine Bindung ist und z Null ist, bedeutet dies, dass L eine Bindung von dem Carbonylatom zu A ist. Zum Beispiel:



Z wird aus der Gruppe gewählt, die aus Folgendem besteht: -(CH₂)-, (CH₂-CH=CH)-, -(CH,-CHOH),

$(\text{CH}_2\text{-CHNR}^6\text{)}\text{-}, (\text{CH}_2\text{-CHR}^{14}\text{-O})\text{-}$ und Mischungen davon, vorzugsweise $-(\text{CH}_2\text{})\text{-}$. R^{14} wird aus der Gruppe gewählt, die aus Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-}$ bis $\text{C}_6\text{-Alkyl}$ und Mischungen davon besteht, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl und Mischungen davon; z ist eine ganze Zahl, die aus etwa 0 bis etwa 12, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 10, stärker bevorzugt etwa 2 bis etwa 6 gewählt wird.

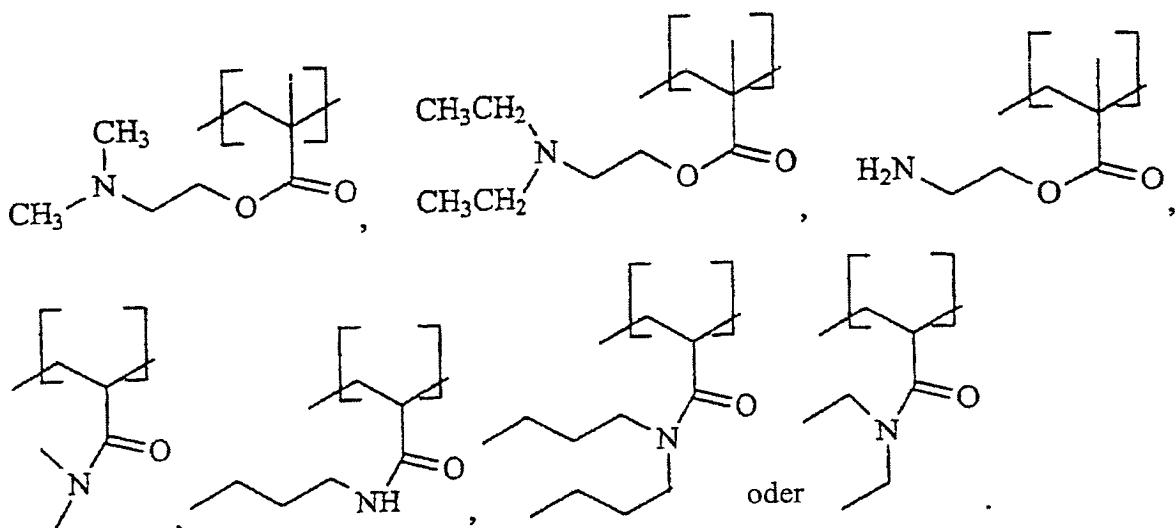
[0206] A ist NR^4R^5 . Worin jedes von R^4 und R^5 unabhängig aus der Gruppe gewählt wird, die aus Wasserstoff linearem oder verzweigtem $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$, Alkylenoxy der Formel



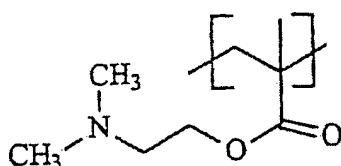
worin R^{10} lineares oder verzweigtes $\text{C}_2\text{-C}_4\text{-Alkylen}$ ist, und Mischungen davon besteht; R^{11} Wasserstoff $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und Mischungen davon ist; y 1 bis etwa 10 ist. Vorzugsweise sind R^4 und R^5 unabhängig Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-}$ bis $\text{C}_4\text{-Alkyl}$. Alternativ kann NR^4R^5 einen heterocyclischen Ring mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls enthaltend zusätzliche Heteroatome, gegebenenfalls an einen Benzolring kondensiert und gegebenenfalls durch $\text{C}_1\text{-}$ bis $\text{C}_8\text{-Hydrocarbyl}$ substituiert, bilden. Beispiele für geeignete Heterocyclen, sowohl substituierte als auch nicht substituierte, sind Indolyl, Isoindoliny, Imidazolyl, Imidazolinyl, Piperidinyl, Pyrazolyl, Pyrazolinyl, Pyridinyl, Piperazinyl, Pyrrolidinyl, Pyrrolidinyl, Guanidino, Amidino, Chinidinyl, Thiazolinyl, Morpholin und Mischungen davon, wobei Morpholin und Piperazinyl bevorzugt sind. Ferner besitzen die polymeren Schaumstabilisatoren ein Molekulargewicht von etwa 1 000 bis etwa 2 000 000, vorzugsweise etwa 5 000 bis etwa 1 000 000, stärker bevorzugt etwa 10 000 bis etwa 750 000, stärker bevorzugt von etwa 20 000 bis etwa 500 000, noch stärker bevorzugt von etwa 35 000 bis etwa 300 000 Dalton. Das Molekulargewicht der polymeren Schaumbooster kann mittels herkömmlicher Gel-Permeations-Chromatographie bestimmt werden.

[0207] Obgleich es bevorzugt ist, dass die polymeren Schaumstabilisatoren aus Homopolymer, Copolymeren und Terpolymeren gewählt werden, anderen Polymeren (oder Multimeren) aus der mindestens einen monomeren Einheit gewählt werden, können polymere Schaumstabilisatoren ebenfalls über eine Polymerisation der mindestens einen monomeren Einheit mit einer größeren Auswahl an Monomeren ins Auge gefasst werden. Das heißt, alle der polymeren Schaumstabilisatoren können Homopolymere, Copolymere, Terpolymere etc. der mindestens einen monomeren Einheit sein, oder der polymere Schaumstabilisator kann Copolymere, Terpolymere etc. sein, enthaltend eine, zwei oder mehrere der mindestens einen monomeren Einheit und eine, zwei oder mehrere monomere Einheiten, die etwas anderes als die mindestens eine monomere Einheit sind. In dem Copolymer, Terpolymer etc. kann die Verteilung der Monomeren entweder statistisch oder alternierend sein.

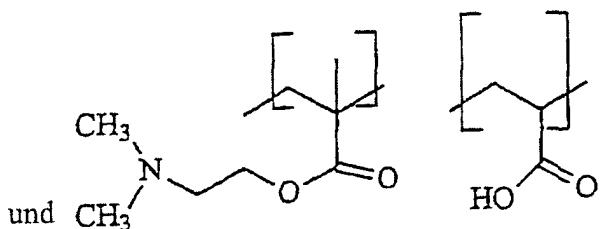
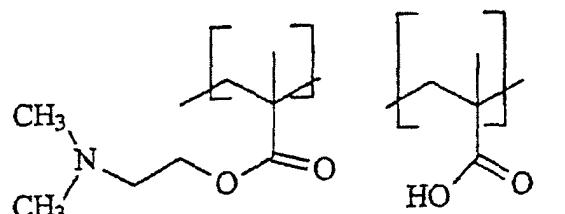
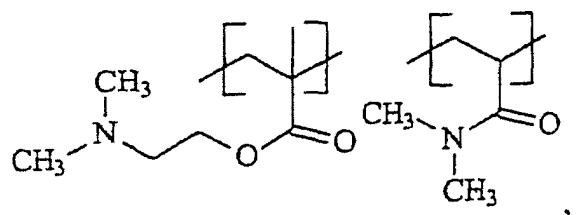
[0208] Einige bevorzugte Schaum stabilisierende Polymere sind Homopolymere, Copolymere oder Terpolymere, welche mindestens eine monomere Einheit umfassen, gewählt aus:



[0209] Ein Beispiel eines bevorzugten Homopolymers ist 2-Dimethylaminoethyhnethacrylat (DMAM) der

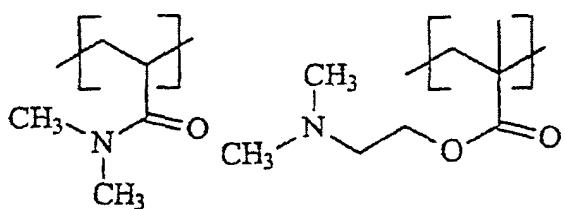


[0210] Einige bevorzugte Copolymeren schließen Copolymeren von



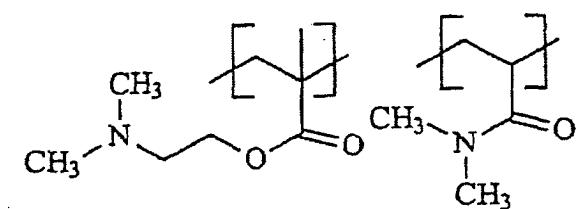
ein.

[0211] Ein Beispiel eines bevorzugten Copolymeren ist das (DMA)/(DMAM)-Copolymer der allgemeinen Formel:



worin das Verhältnis von (DMA) zu (DMAM) etwa 1 bis etwa 10, vorzugsweise etwa 1 bis etwa 5, stärker bevorzugt etwa 1 bis etwa 3 ist.

[0212] Ein Beispiel eines bevorzugten Copolymeren ist das (DMAM)/(DMA)-Copolymer der allgemeinen Formel:

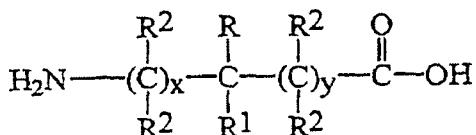


worin das Verhältnis von (DMAM) zu (DMA) etwa 1 bis etwa 5, vorzugsweise etwa 1 bis etwa 3 ist.

[0213] Ein anderes bevorzugtes Schaum stabilisierendes Polymer sind die proteinartigen Schaumstabilisatoren. Diese können Peptide, Polypeptide, Aminosäure enthaltende Copolymeren und Mischungen davon sein. Jedwede geeignete Aminosäure kann zur Bildung des Grundgerüsts der Peptide, Polypeptide oder der Aminosäure enthaltenden Copolymeren der vorliegenden Erfindung verwendet werden, vorausgesetzt mindestens 10 % bis etwa 40 % der Aminosäuren, welche die Peptide ausmachen, sind in der Lage, bei einem pH-Wert von 7 bis etwa 11,5 protoniert zu werden.

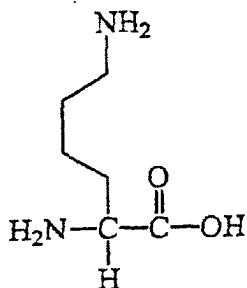
[0214] Im Allgemeinen weisen die Aminosäuren, die zur Verwendung in der Bildung der proteinartigen Schaumstabilisatoren der vorliegenden Erfindung geeignet sind, 2 bis 22 Kohlenstoffatome auf, wobei die Ami-

nosäuren folgende Formel besitzen:



worin R und R¹ jeweils unabhängig für Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl, substituiertes C₁-C₆-Alkyl und Mischungen davon steht. Die Indizes x und y sind jeweils unabhängig 0 bis 2.

[0215] Ein Beispiel einer stärker bevorzugten Aminosäure gemäß der vorliegenden Erfindung ist die Aminosäure Lysin der Formel

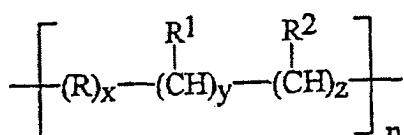


worin R ein substituierter C₁-Alkylrest ist, wobei der Substituent 4-Imidazolyl ist.

[0216] Ein Typ an geeignetem proteinartigem Schaumstabilisator besteht gänzlich aus Aminosäuren. Die Polyaminosäureverbindungen können natürlich vorkommende Peptide, Polypeptide, Enzyme und dergleichen sein, vorausgesetzt die Verbindungen haben einen isoelektrischen Punkt von etwa 7 bis etwa 11,5 und ein Molekulargewicht von mehr als oder gleich etwa 1 500 Dalton. Ein Beispiel einer Polyaminosäure, welche als ein proteinartiger Schaumstabilisator gemäß der vorliegenden Erfindung geeignet ist, ist das Enzym Lysozym.

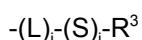
[0217] Weitere bevorzugte polymere Schaumstabilisatoren sind Homopolymere oder Copolymere, wobei die Monomere, welche die Homopolymeren oder Copolymeren umfassen, einen Rest enthalten, der in der Lage ist, bei einem pH-Wert von etwa 4 bis etwa 12 protoniert zu werden, oder ein Rest, der in der Lage ist, bei einem pH-Wert von etwa 4 bis etwa 12 deprotoniert zu werden, oder eine Mischung von beiden Typen an Resten.

[0218] Eine bevorzugte Klasse an zwitterionischem Polymer, die zur Verwendung als ein Schäumungsvolumen und Schaumdauerverstärker geeignet ist, besitzt folgende Formel:

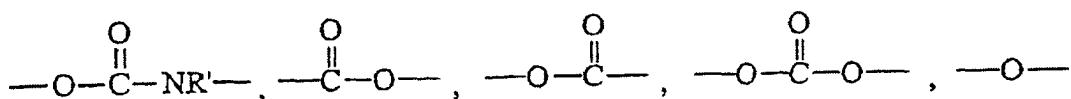


worin R lineares C₁-C₁₂-Alkylen, verzweigtes C₁-C₁₂-Alkylen und Mischungen davon ist; vorzugsweise lineares C₁-C₄-Alkylen, verzweigtes C₃-C₄-Alkylen; stärker bevorzugt Methylen und 1,2-Propylen. R¹ und R² sind hierin definiert. Der Index x liegt zwischen 0 und 6; y ist 0 oder 1; z ist 0 oder 1. Der Index n besitzt jenen Wert, dass die zwitterionischen Polymere der vorliegenden Erfindung ein mittleres Molekulargewicht von etwa 1 000 bis etwa 2 000 000, vorzugsweise von etwa 5 000 bis etwa 1 000 000, stärker bevorzugt von etwa 10 000 bis etwa 750 000, stärker bevorzugt von etwa 20 000 bis etwa 500 000, noch stärker bevorzugt von etwa 35 000 bis etwa 300 000 Dalton. Das Molekulargewicht der polymeren Schaumbooster kann mittels herkömmlicher Gel-permeationschromatographie bestimmt werden.

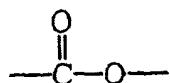
[0219] Anionische Einheiten – R¹ ist eine Einheit, die in der Lage ist, bei einem pH-Wert von etwa 4 bis etwa 12 eine negative Ladung zu ergeben. Bevorzugtes R¹ besitzt folgende Formel:



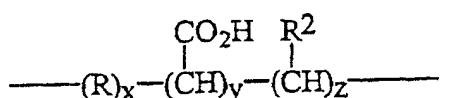
worin L eine Verknüpfungseinheit ist, die unabhängig aus dem Folgenden gewählt wird.



und Mischungen davon, worin R' unabhängig Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl und Mischungen davon ist; vorzugsweise können Wasserstoff oder alternativ R' und S einen Heterocyclus mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen bilden, gegebenenfalls andere Heteroatome enthaltend und gegebenenfalls substituiert sein. Vorzugsweise kann die Linkergruppe L in das Molekül als Teil des ursprünglichen Monomergrundgerüstes eingeführt werden, z. B. ein Polymer mit L-Einheiten der Formel:



kann in geeigneter Weise diesen Rest eingeführt in das Polymer über ein Carboxylat enthaltendes Monomer aufweisen, z. B. ein Monomer der allgemeinen Formel:



[0220] Wenn der Index i gleich 0 ist, liegt L nicht vor.

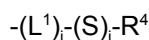
[0221] Für anionische Einheiten ist S eine "Abstandseinheit", worin jede S-Einheit unabhängig gewählt wird aus linearem C₁-C₁₂-Alkylen, verzweigtem C₁-C₁₂-Alkylen, linearem C₃-C₁₂-Alkenylen, verzweigtem C₃-C₁₂-Alkenylen, C₃-C₁₂-Hydroxyalkylen, C₄-C₁₂-Dihydroxyalkylen, C₆-C₁₀-Arylen, C₈-C₁₂-Dialkylarylen, -(R⁵O)_kR⁵-, -(R⁵O)_k(OR⁵)_k-, -CH₂CH(OR⁷)CH₂- und Mischungen davon; worin R⁵ lineares C₂-C₄-Alkylen, verzweigtes C₃-C₄-Alkylen und Mischungen davon ist, vorzugsweise Ethylen, 1,2-Propylen und Mischungen davon, stärker bevorzugt Ethylen; R⁶ lineares C₂-C₁₂-Alkylen und Mischungen davon ist, vorzugsweise Ethylen; R⁷ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl und Mischungen davon, vorzugsweise Wasserstoff, ist. Der Index k liegt zwischen 1 und etwa 20.

[0222] R³ wird unabhängig aus Wasserstoff, -CO₂M, -SO₃M, -OSO₃M, -CH₂P(O)(OM)₂, -OP(O)(OM)₂, Einheiten der Formeln:

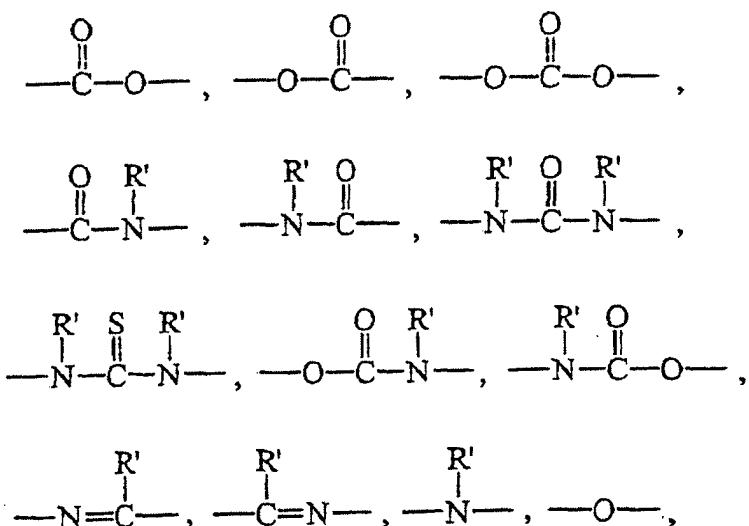


worin jedes R⁸, R⁹ und R¹⁰ unabhängig aus der Gruppe gewählt wird, die aus Wasserstoff, -(CH₂)_mR¹¹ und Mischungen davon besteht, worin R¹¹ -CO₂H, -SO₃M, -OSO₃M, -CH(CO₂H)CH₂CO₂H, -CH₂P(O)(OH)₂, -OP(O)(OH)₂ und Mischungen davon ist, vorzugsweise -CO₂H, -CH(CO₂H)CH₂CO₂H und Mischungen davon, stärker bevorzugt -CO₂H, gewählt wird; mit der Maßgabe, dass eines von R⁸, R⁹ oder R¹⁰ kein Wasserstoffatom ist, wobei vorzugsweise zwei R⁸--, R⁹- oder R¹⁰-Einheiten Wasserstoff sind. M ist Wasserstoff oder ein Salz bildendes Kation, vorzugsweise Wasserstoff. Der Index m besitzt den Wert 0 bis 10.

[0223] Kationische Einheiten -R² ist eine Einheit, die in der Lage ist, eine positive Ladung bei einem pH-Wert von etwa 4 bis etwa 12 zu besitzen. Ein bevorzugtes R² besitzt folgende Formel:



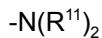
worin L¹ eine Verknüpfungseinheit ist, die unabhängig gewählt wird aus Folgendem:



und Mischungen davon; worin R' unabhängig Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl und Mischungen davon ist; vorzugsweise können Wasserstoff oder alternativ R' und S einen Heterocyclus mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen bilden, gegebenenfalls andere Heteroatome enthaltend und gegebenenfalls substituiert. Wenn der Index i gleich 0 ist, liegt Lⁱ nicht vor.

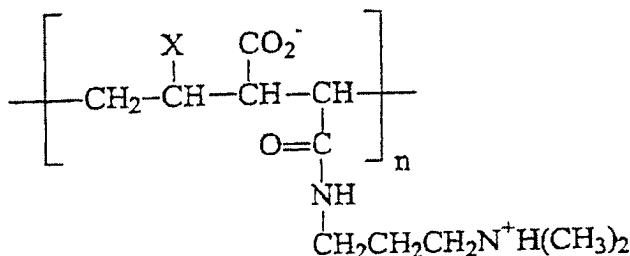
[0224] Für kationische Einheiten ist S eine "Abstandseinheit", worin jede S-Einheit unabhängig aus linearem C₁-C₁₂-Alkylen, verzweigtem C₁-C₁₂-Alkylen, linearem C₃-C₁₂-Alkenylen, verzweigtem C₃-C₁₂-Alkenylen, C₃-C₁₂-Hydroxyalkylen, C₄-C₁₂-Dihydroxyalkylen, C₆-C₁₀-Arylen, C₈-C₁₂-Dialkylarylen, -(R⁵O)_kR⁵-, -(R⁵O)_kR^b(OR⁵)_k-, -CH₂CH(OR⁷)CH₂- und Mischungen davon gewählt wird; worin R⁵ lineares C₂-C₄-Alkylen, verzweigtes C₃-C₄-Alkylen und Mischungen davon ist, vorzugsweise Ethylen, 1,2-Propylen und Mischungen davon, stärker bevorzugt Ethylen; R⁶ lineares C₂-C₁₂-Alkylen und Mischungen davon, vorzugsweise Ethylen, ist; R⁷ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl und Mischungen davon, vorzugsweise Wasserstoff, ist. Der Index k ist 1 bis etwa 20.

[0225] R⁴ wird unabhängig aus Amino, Alkylamino Carboxamid, 3-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 2-Imidazolinyl, 4-Imidazolinyl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 1-Pyrazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 1-Pyrazolinyl, 3-Pyrazolinyl, 4-Pyrazolinyl, 5-Pyrazolinyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, Piperazinyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, Guanidino, Amidino und Mischungen davon gewählt, vorzugsweise Dialkylamino der Formel:



worin jedes R¹¹ unabhängig Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl und Mischungen davon ist, vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl oder alternativ die zwei R¹¹ einen Heterocyclus mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen bilden können, gegebenenfalls andere Heteroatome enthaltend und gegebenenfalls substituiert.

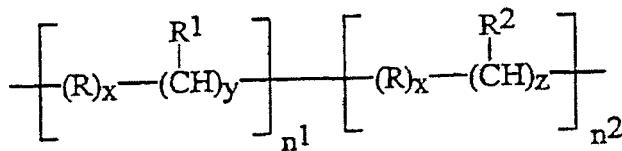
[0226] Ein Beispiel eines bevorzugten zwitterionischen Polymeren gemäß der vorliegenden Erfindung besitzt folgende Formel:



worin X C₆ ist, n ein Wert ist, sodass das mittlere Molekulargewicht zwischen etwa 5 000 und etwa 1 000 000 Dalton liegt.

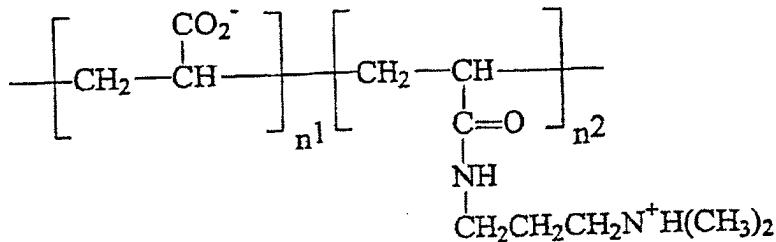
[0227] Weiter bevorzugte zwitterionische Polymere gemäß der vorliegenden Erfindung sind Polymere, welche Monomere umfassen, worin jedes Monomer nur kationische Einheiten oder anionische Einheiten besitzt,

wobei die Polymere folgende Formel aufweisen:



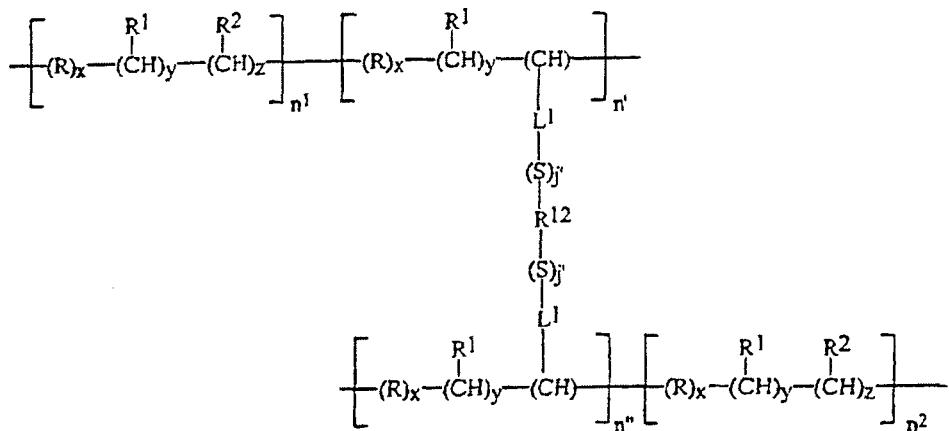
worin R , R^1 , x , y und z das gleiche wie oben definiert sind; $n^1 + n^2$ gleich n sind, sodass n einen Wert besitzt, wobei das resultierende zwitterionische Polymer ein Molekulargewicht von etwa 5 000 bis etwa 1 000 000 Dalton besitzt.

[0228] Ein Beispiel eines Polymeren mit Monomeren mit nur einer anionischen Einheit oder kationischen Einheit besitzt folgende Formel:

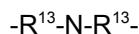


worin die Summe von n^1 und n^2 zu einem Polymer mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 5 000 bis etwa 750 000 Dalton führt.

[0229] Ein anderes bevorzugtes zwitterionisches Polymer gemäß der vorliegenden Erfindung sind Polymere, welche eine beschränkte Vernetzung aufweisen, wobei diese Polymere folgende Formel besitzen:



worin R , R^1 , L^1 , S , j , x , y und z das gleiche wie oben definiert bedeuten; n' gleich n'' ist und der Wert $n' + n''$ weniger als oder gleich 5 % des Wertes von $n^1 + n^2 = n$ ist; n führt zu einem Polymer mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 1 000 bis etwa 2 000 000 Dalton. R^{12} ist Stickstoff, lineares C_1-C_{12} -Alkylenaminoalkyen der Formel:



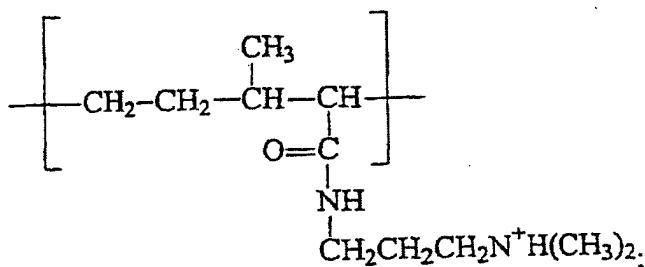
L^1 und Mischungen davon, worin jedes R^{13} unabhängig L^1 oder Ethylen ist.

[0230] Die zwitterionischen Polymere der vorliegenden Erfindung können jedwede Kombination von Monomereinheiten umfassen, z. B. mehrere unterschiedliche Monomere mit verschiedenen R^1 - und R^2 -Gruppen können unter Bildung eines geeigneten Schaumstabilisators kombiniert werden. Alternativ kann die gleiche R^1 -Einheit mit einer Auswahl von unterschiedlichen R^2 -Einheiten verwendet werden, und vice versa.

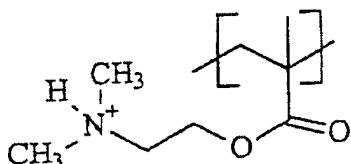
[0231] Weiterhin ist ein anderer bevorzugter Typ von polymeren Schaumstabilisierungspolymeren, welche Einheiten enthalten können, die in der Lage sind, eine kationische Ladung bei einem pH-Wert von etwa 4 bis etwa 12 aufzuweisen, mit der Maßgabe, dass der Schaumstabilisator eine durchschnittliche kationische Ladungsdichte von etwa 0,0005 bis etwa 0,05 Einheiten pro 100 Dalton Molekulargewicht bei einem pH-Wert von

etwa 4 bis etwa 12 besitzt. Darüber hinaus kann der polymere Schaumstabilisator als freie Base oder als ein Salz vorliegen. Typische Gegenionen schließen Citrat, Maleat, Sulfat, Chlorid etc. ein.

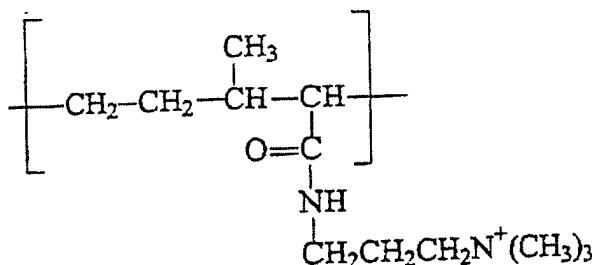
[0232] Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung wird der Ausdruck "kationische Einheit" als "ein Rest, welcher, wenn er in die Struktur der Schaumstabilisatoren der vorliegenden Erfindung eingebaut wird, in der Lage ist, eine kationische Ladung innerhalb eines pH-Bereiches von etwa 4 bis etwa 12 aufrecht zu erhalten. Die kationische Einheit muss nicht bei jedem pH-Wert innerhalb des Bereichs von etwa 4 bis etwa 12 protoniert sein" definiert wird. Nicht beschränkende Beispiele für Einheiten, welche einen kationischen Rest umfassen, schließen Lysin, Ornithin, die monomere Einheit der Formel:



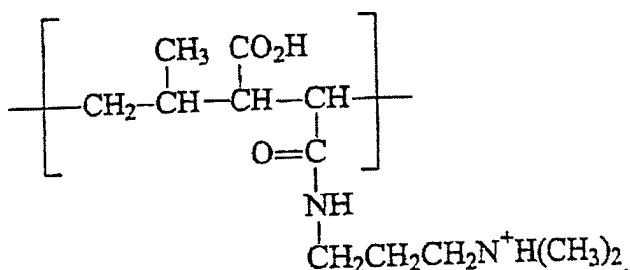
die monomere Einheit der Formel:



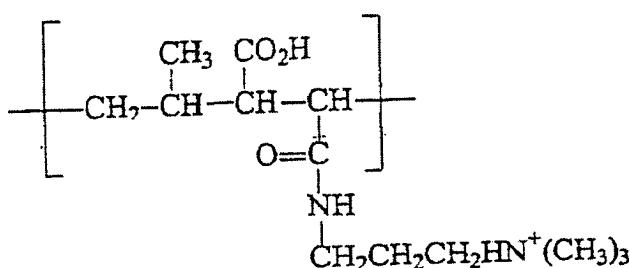
die monomere Einheit der Formel:



die monomere Einheit der Formel:



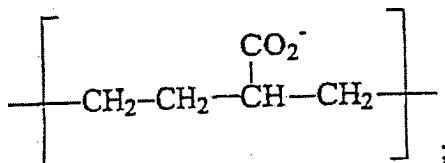
die monomere Einheit der Formel:



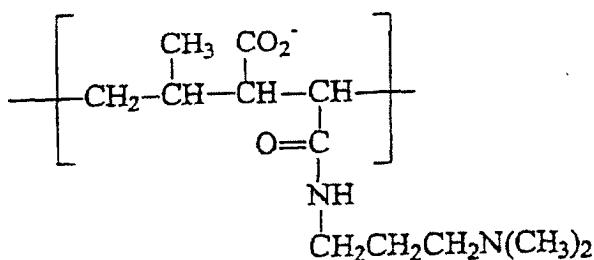
ein, wobei die Letztere davon ebenfalls einen Rest umfasst, der in der Lage ist, eine anionische Ladung bei

einem pH-Wert von etwa 4 bis etwa 12 zu besitzen.

[0233] Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung wird der Ausdruck "anionische Einheit" als "ein Rest, welcher, wenn er in die Struktur der Schaumstabilisatoren der vorliegenden Erfindung eingebaut wird, in der Lage ist, eine anionische Ladung innerhalb des pH-Bereiches von etwa 4 bis etwa 12 aufrecht zu erhalten. Die anionische Einheit muss nicht bei jedem pH-Wert innerhalb des Bereiches von etwa 4 bis etwa 12 deprotoniert sein", definiert wird. Nicht beschränkende Beispiel für Einheiten, welche einen anionischen Rest umfassen, schließen Acrylsäure, Methacrylsäure, Glutaminsäure, Asparaginsäure, die monomere Einheit der Formel:



und die monomere Einheit der Formel:



ein, wobei die Letztere davon ebenfalls einen Rest umfasst, der in der Lage ist, eine kationische Ladung bei einem pH-Wert von etwa 4 bis etwa 12 aufzuweisen. Diese letztere Einheit wird hierin als "eine Einheit, die in der Lage ist, eine anionische und eine kationische Ladung bei einem pH-Wert von etwa 4 bis etwa 12 aufzuweisen" definiert.

[0234] Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung wird der Ausdruck "nicht geladene Einheit" als "eine Einheit, welche, wenn sie in die Struktur der Schaumstabilisatoren der vorliegenden Erfindung eingebaut wird, keine Ladung innerhalb des pH-Bereiches von etwa 4 bis etwa 12 besitzt" definiert. Nicht beschränkende Beispiele für Einheiten, welche "nicht geladene Einheiten" sind, sind Styrol, Ethylen, Propylen, Butylen, 1,2-Phenylen, Ester, Amide, Ketone, Ether und dergleichen.

[0235] Die Einheiten, welche die Polymeren der vorliegenden Erfindung umfassen, können als Einzeleinheiten oder Monomere jedweden pKa-Wert besitzen.

[0236] Der Formulator kann jedwede geeignete Monomere oder Einheiten zur Bildung eines polymeren Schaumstabilisators kombinieren, z. B. können Aminosäuren mit Polyacrylateinheiten kombiniert werden.

[0237] Weitere Informationen bezüglich dieser und anderer geeigneter Schaumstabilisierungspolymeren und Verfahren zu ihrer Herstellung sind weiter in der PCT/US-98/24853, eingereicht am 20. November 1998 (Aktennummer 6938), PCT/US98/24706, eingereicht am 20. November 1998 (Aktennummer 6939), PCT/US98/24699, eingereicht am 20. November 1998 (Aktennummer 6943) und PCT/US98/24852, eingereicht am 20. November 1998 (Aktennummer 6944) beschrieben.

[0238] Andere Enzyme als Amylase: Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können ferner ein oder mehrere andere Enzyme als Amylase umfassen, welche Reinigungsleistungsvorteile bereitstellen. Solche Enzyme schließen Enzyme ein, die aus Cellulasen, Hemicellulasen, Peroxidasen, Proteasen, Glukoamylasen, Lipasen, Cutinasen, Pektinasen, Xylanasen, Reduktasen, Oxidasen, Phenoloxidases, Lipoxygenasen, Ligninasen, Pullulanasen, Tannasen, Pentosanasen, Malanasen, β -Glukanasen, Arabinosidasen oder Mischungen davon gewählt sind. Eine bevorzugte Kombination ist eine Reinigungszusammensetzung mit einem Cocktail an herkömmlichen anwendbaren Enzymen wie Protease, Amylase, Lipase, Cutinase und/oder Cellulase. Enzyme liegen, sofern sie in den Zusammensetzungen vorliegen, sind zu etwa 0,0001 % bis etwa 5 % an aktivem Enzym, bezogen auf das Gewicht der Reinigerzusammensetzung.

[0239] Proteolytisches Enzym – Das proteolytische Enzym kann von tierischem, pflanzlichem oder mikroorganischem (bevorzugt) Ursprung sein. Die Proteasen zur Verwendung in den hierin beschriebenen Reini-

gungszusammensetzungen schließen Proteasen vom Trypsin-, Subtilisin-, Chymotrypsin und Elastase-Typ ein (sind jedoch nicht darauf beschränkt). Bevorzugt zur Verwendung hierin sind proteolytische Enzyme vom Subtilisin-Typ. Besonders bevorzugt ist bakterielles proteolytisches Serinenzym, erhalten von *Bacillus substillis* und/oder *Bacillus licheniformis*.

[0240] Geeignete proteolytische Enzyme schließen die Novo Industri A/S Alcalase® (bevorzugt), Esperase®, Savinase® (Kopenhagen, Dänemark), Gist-brocades' Maxatase®, Maxacal® und Maxapem 15® (protein-technisch hergestelltes Maxacal®) (Delft, Niederlande) und Subtilisin BPN und BPN' (bevorzugt), welche im Handel verfügbar sind, ein. Bevorzugte proteolytische Enzyme sind ebenfalls modifizierte bakterielle Serinproteasen, wie jene, die von Genencor International, Inc. (San Francisco, Kalifornien) hergestellt werden, welche in dem europäischen Patent 251 446B, genehmigt am 28. Dezember 1994 (besonders die Seiten 17, 24 und 98) beschrieben sind und welche hierin als "Protease B" bezeichnet werden. Das US-Patent 5 030 378, Venegas, erteilt am 9. Juli 1991, bezieht sich auf ein modifiziertes bakterielles proteolytisches Serinenzym (Genencor International), welches hierin als "Protease A" bezeichnet wird (dasselbe wie BPN'). Siehe insbesondere Spalten 2 und 3 des US-Patentes 5 030 378 für eine vollständige Beschreibung, einschließlich der Aminosäuresequenz von Protease A und seinen Varianten. Andere Proteasen werden unter dem Handelsnamen: Primase, Durazym, Opticlean und Optimase vertrieben. Bevorzugte proteolytische Enzyme werden dann aus der Gruppe gewählt, die aus Alcalase® (Novo Industri A/S), BPN', Protease A und Protease B (Genencor) und Mischungen davon besteht. Protease B ist am meisten bevorzugt.

[0241] Von besonderem Interesse zur Verwendung hierin sind die Proteasen, welche in dem US-Patent Nr. 5 470 733 beschrieben sind.

[0242] Ebenfalls können Proteasen, die in unserer gleichzeitig anhängigen Anmeldung USSN 08/136 797 beschrieben sind, in der Reinigungszusammensetzung der Erfindung eingeschlossen werden.

[0243] Eine andere bevorzugte Protease, als "Protease D" bezeichnet, ist eine Carbonylhydrolasevariante mit einer nicht in der Natur gefunden Aminosäuresequenz, die von einer Vorläufer-Carbonylhydrolase abgeleitet wird durch die Substitution einer anderen Aminosäure für eine Vielzahl von Aminosäureresten an einer Position in der Carbonylhydrolase, die der Position +76 äquivalent ist, vorzugsweise ebenfalls in Kombination mit einer oder mehreren Aminosäurerestpositionen, die zur jenen äquivalent sind, die aus der Gruppe gewählt werden, bestehend aus +99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265 und/oder +274, und zwar gemäß der Bezeichnung des *Bacillus amyloliquefaciens-subtilis*, wie in der WO 95/10615, veröffentlicht am 20. April 1995 von Genencor International, beschrieben (A. Baeck et al. entitled "Protease-Containing Cleaning Compositions" having US-Seriennummer 08/322 676, erteilt am 13. Oktober 1994).

[0244] Brauchbare Proteasen sind ebenfalls in den PCT-Veröffentlichungen beschrieben: WO 95/30010, veröffentlicht am 9. November 1995 von The Procter & Gamble Company; WO 95/30011, veröffentlicht am 9. November 1995 von The Procter & Gamble Company; WO 95/29979, 30010, veröffentlicht am 9. November 1995 von The Procter & Gamble Company.

[0245] Das Proteaseenzym kann in die Zusammensetzungen in Übereinstimmung mit der Erfindung in einem Anteil von 0,0001 % bis 2 % aktivem Enzym, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, eingebracht werden.

[0246] Verschiedene Carbohydraseenzyme, welche antimikrobielle Aktivität verleihen, können ebenfalls in der vorliegenden Erfindung eingeschlossen sein. Solche Enzyme schließen Endoglykosidase, Typ II-Endoglykosidase und Glukosidase ein, wie in den US-Patenten Nr. 5 041 236, 5 395 541, 5 238 843 und 5 356 803 offenbart, wobei während Offenbarung hierin durch den Bezug darauf einbezogen ist. Natürlich können andere Enzyme mit antimikrobieller Aktivität ebenfalls angewandt werden, einschließlich Peroxidases, Oxidasen und verschiedenen anderen Enzymen.

[0247] Es ist ebenfalls möglich, ein Enzymstabilisationssystem in die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung einzubringen, wenn ein Enzym in der Zusammensetzung vorliegt.

[0248] Parfüme – Parfüme und Parfümbestandteile, die in den vorliegenden Zusammensetzungen und Verfahren brauchbar sind, umfassen eine große Vielzahl von natürlichen und synthetischen chemischen Bestandteilen, einschließlich Aldehyden, Ketonen, Estern und dergleichen, sind jedoch nicht beschränkt darauf. Ebenfalls eingeschlossen sind verschiedene natürliche Extrakte und Essenzen, welche komplexe Mischungen von

Bestandteilen umfassen können, wie Orangenöl, Zitronenöl, Rosenextrakt, Lavendel, Moschus, Patchouli, Balsamessenz, Sandelholzöl, Kieferöl, Zeder und dergleichen. Fertige Parfüme können extrem komplexe Mischungen solcher Bestandteile beinhalten. Fertige Parfüme machen typischerweise etwa 0,01 % bis etwa 2 %, bezogen auf das Gewicht der hierin beschriebenen Reinigerzusammensetzungen, aus, und einzelne Parfümbestandteile können 0,0001 % bis etwa 90 % einer fertigen Parfümzusammensetzung ausmachen.

[0249] Nicht beschränkende Beispiele für Parfümbestandteile, die hierin brauchbar sind, schließen Folgende ein: 7-Acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetramethylnaphthalin; Iononmethyl; Ionongammamethyl; Methylcedrylon; Methyldihydrojasmonat; Methyl-1,6,10-trimethyl-2,5,9-cyclododecatrien-1-yl-ketone; 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin; 4-Acetyl-6-tert-butyl-1,1-dimethylindan; Para-hydroxy-phenylbutanon; Benzophenon; Methyl-beta-naphthylketon; 6-Acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethylindan; 5-Acetyl-3-isopropyl-1,1,2,6-tetramethylindan; 1-Dodecanal, 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd; 7-Hydroxy-3,7-dimethylocatanal; 10-Undecen-1-al; Iso-hexenylcyclohexylcarboxaldehyd; Formyltricyclodecan; Kondensationsprodukte von Hydroxycitronellal und Methylanthranilat, Kondensationsprodukte von Hydroxycitronellal und Indol, Kondensationsprodukte wie Phenylacetaldehyd und Indol; 2-methyl-3-(para-tert-butylphenyl)-propionaldehyd; Ethylvanillin; Heliotropin; Hexylzimtsäurealdehyd; Amylzimtsäurealdehyd; 2-Methyl-2-(para-iso-propylphenyl)-propionaldehyd; Cumarin; Decalactongamma; Cyclopentadecanolid; 16-Hydroxy-9-hexadecensäurelacton, 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta-gamma-2-benzopyran; Beta-naphtholmethylether; Ambroxan; Dodecahydro-3a,6,6,9a-tetramethyl-naphtho[2,1b]furan; Cedrol, 5-(2,2,3-Trimethylcyclopent-3-enyl)-3-methylpentan-2-ol; 2-Ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopenten-1-yl)-2-buten-1-ol; Caryophyllenalkohol; Tricyclodecenypropionat; Tricyclodecenyacetat; Benzylsalicylat; Cedrylacetat and Para-(tert-butyl)cyclohexylacetat.

[0250] Besonders bevorzugte Parfümmaterialien sind jene, welche die größten Geruchsverbesserungen bei fertigen Produktzusammensetzungen, die Cellulosen enthalten, bereitstellen. Diese Parfüme schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf: Hexylzimtsäurealdehyd; 2-Methyl-3-(para-tert-butylphenyl)-propionaldehyd; 7-Acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetramethylnaphthalin; Benzylsalicylat; 7-Acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin; Para-tert-butylcyclohexylacetat; Methyldihydrojasmonat; Beta-naphtholmethylether; Methyl-beta-naphthylketon; 2-Methyl-2-(para-iso-propylphenyl)-propionaldehyd; 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta-gamma-2-benzopyran; Dodecahydro-3a,6,6,9a-tetramethylnaphtho[2,1b]furan; Anisaldehyd; Cumarin; Cedrol; Vanillin; Cyclopentadecanolid; Tricyclodecenyacetat und Tricyclodecenypropionat.

[0251] Andere Parfümmaterialien schließen essenzielle Öle, Resinoide und Harze aus einer Vielzahl von Quellen, einschließend, jedoch nicht beschränkt auf: Peru-Balsam, Olibanum-Resinoid, Styrax, Labdanumharz, Muskat, Cassiaöl, Benzoinharz, Koriander und Lavandin. Andere Parfümchemikalien schließen Phenylethylalkohol, Terpineol, Linalool, Linalylacetat, Geraniol, Nerol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-cyclohexanolacetat, Benzylacetat und Eugenol ein. Träger wie Diethylphthalat können in den fertigen Parfümzusammensetzungen verwendet werden.

Dispergierpolymere

[0252] Die Zusammensetzungen, welche in den Verfahren der vorliegenden Erfindung Verwendung finden, können ebenfalls optional etwa 0,1 % bis etwa 20 %, stärker bevorzugt etwa 0,5 % bis etwa 10 %, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, eines Dispergierpolymeren enthaltend. Dispergierpolymere sind Verbindungen, welche als Schmutzsuspendiermittel in der wässrigen Waschlauge wirken. Das heißt, sie können dahingehend wirken, dass sie den Schmutz in der Lösung suspendieren und den Schmutz daran hindern, sich erneut auf den Oberflächen von Textilien oder Geschirr abzuscheiden. Dies ermöglicht, dass Schmutz mit der Waschlauge entfernt wird. Dispergierpolymere sind allgemein bekannt und herkömmlich und sind von der BASF Corp. und Rohm & Haas verfügbar. Typische Beispiele schließen polyethoxylierte Amine und Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere ein.

Schmutzfreisetzungsmittel

[0253] Die Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung können gegebenenfalls ein oder mehrere Schmutzfreisetzungsmittel beinhalten. Polymere Schmutzfreisetzungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie sowohl hydrophile Segmente um die Oberfläche von hydrophoben Fasern wie Polyester und Nylon zu hydrophilisieren, als auch hydrophobe Segmente, um sich auf hydrophoben Fasern abzuscheiden und darauf bis zur Vervollständigung des Waschzyklus anhaften und somit als ein Anker für die hydrophilen Segmente dienen, aufweisen. Dies kann einen in die Lage versetzen, Flecken, welche nach der Behandlung mit dem Schmutzfreisetzungsmittel auftreten, in den späteren Waschprozeduren leichter zu reinigen.

[0254] Sofern verwendet, machen Schmutzfreisetzungsmittel im Allgemeinen etwa 0,01 % bis etwa 10 %, vorzugsweise etwa 0,1 % bis etwa 5 %, stärker bevorzugt etwa 0,2 % bis etwa 3 %, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, aus.

[0255] Das Folgende, wobei alle davon hierin durch den Bezug darauf einbezogen sind, beschreibt Schmutzfreisetzungspolymer, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind. US 5 691 298, Gosselink et al., erteilt am 25. November 1997; US 5 599 782, Pan et al., erteilt am 4. Februar 1997; US 5 415 807, Gosselink et al., erteilt am 16. Mai 1995; US 5 182 043, Morrall et al., erteilt am 26. Januar 1993; US 4 956 447, Gosselink et al., erteilt am 11. September 1990; US 4 976 879, Maldonado et al., erteilt am 11. Dezember 1990; US 4 968 451, Scheibel et al., erteilt am 6. November 1990; US 4 925 577, Borcher, Sr. et al., erteilt am 15. Mai 1990; US 4 861 512, Gosselink, erteilt am 29. August 1989; US 4 877 896, Maldonado et al., erteilt am 31. Oktober 1989; US 4 771 730, Gosselink et al., erteilt am 27. Oktober 1987; US 711 730, Gosselink et al., erteilt am 8. Dezember 1987; US 4 721 580, Gosselink, erteilt am 26. Januar 1988; US 4 000 093, Nicol et al., erteilt am 28. Dezember 1976; US 3 959 230, Hayes, erteilt am 25. Mai 1976; US 3 893 929, Basadur, erteilt am 8. Juli 1975; und europäische Patentveröffentlichung 0 219 048, veröffentlicht am 22. April 1987 von Kud et al.

[0256] Weitere geeignete Schmutzfreisetzungsmittel sind in der US 4 201 824, Voiland et al.; US 4 240 918, Lagasse et al.; US 4 525 524, Tung et al.; US 4 579 681, Ruppert et al.; US 4 220 918; US 4 787 989; EP 279 134 A, 1988 von Rhone-Poulenc Chemie; EP 457 205 A von BASF (1991); und DE 2 335 044 von Unilever N.V., 1974; wobei alle hierin durch den Bezug darauf einbezogen sind, beschrieben.

Aufheller

[0257] Jedes optische Aufhellungsmittel oder andere Aufhellungsmittel oder Weißmacher, die im Fachbereich bekannt sind, können in Anteilen vorhanden sein, die typischerweise von etwa 0,05 Gew.-% bis etwa 1,2 Gew.-% in den hierin verwendeten Zusammensetzungen reichen. Kommerzielle optische Aufheller, die in der vorliegenden Erfindung brauchbar sein können, können in Untergruppen klassifiziert werden, die Derivate von Stilben, Pyrazolin, Cumarin, Carbonsäure, Methincyaninen, Dibenzothiphen-5,5-dioxid, Azole, Heterozyklen mit 5- und 6-gliedrigem Ring und anderen verschiedenen Mitteln einschließen, aber nicht notwendigerweise darauf beschränkt sind. Beispiele für diese Aufheller werden in „The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents“, M. Zahradník, veröffentlicht von John Wiley & Sons, New York (1982) beschrieben.

[0258] Spezielle Beispiele für optische Aufheller, die in den vorliegenden Zusammensetzungen brauchbar sind, sind die im US-Patent Nr. 4 790 856, am 13. Dezember 1988 an Wixon erteilt, nachgewiesenen. Diese Aufheller schließen die PHORWHITE-Serie von Aufhellern aus Verona ein. Andere in dieser Quellenangabe beschriebene Aufheller schließen ein: Tinopal UNPA, Tinopal CBS und Tinopal 5BM; erhältlich von Ciba-Geigy; Artic White CC und Artic White CWD, erhältlich von Hilton-Davis, in Italien befindlich; die 2-(4-Stryl-phenyl)-2H-naphthol[1,2-d]triazole; 4,4'-Bis(1,2,3-triazol-2-yl)-stilbene; 4,4'-Bis(stryl)bisphenyle und die Aminocumarine. Spezielle Beispiele für diese Aufheller schließen 4-Methyl-7-diethyl-aminocumarin; 1,2-Bis(venzimidazol-2-yl)ethylen; 1,3-Diphenyl-phrazoline; 2,5-bis(benzoxazol-2-yl)thiopen; 2-Stryl-naphth-[1,2-d]oxazol; und 2-(stilben-4-yl)-2H-naphtho-[1,2-d]triazol ein. Siehe auch US-Patent Nr. 3 646 015, am 29. Februar 1972 von Hamilton. Anionische Aufheller werden hierin bevorzugt.

[0259] Andere Bestandteile – Die Zusammensetzungen können weiterhin vorzugsweise einen oder mehrere Waschmittelzusatzbestandteile umfassen, gewählt aus den folgenden: Polysaccharide, Scheuermittel, Bakterizide, Anlaufschutzmittel, Farbstoffe, Puffer, Antipilz- oder Schimmel- bzw. Mehltau-Regulierungsmittel, Insektenschutzmittel, Duftstoffe, Verdickungsmittel, Verarbeitungshilfen, Korrosionsschutzmittel, Stabilisatoren und Antioxidantien. Eine große Vielzahl von anderen Bestandteilen, die in Waschmittelzusammensetzungen brauchbar sind, können in die Zusammensetzungen hierin eingeschlossen sein, einschließlich anderer aktiver Bestandteile, Träger, Antioxidantien, Verarbeitungshilfen, Farbstoffe oder Pigmente, Lösungsmittel für flüssige Formulierungen etc.

[0260] Brauchbare Bestandteile können ein oder mehrere Materialien zur Unterstützung oder Verstärkung der Reinigungsleistung, Behandlung des zu reinigenden Substrats einschließen oder dazu dienen, um das äußere Erscheinungsbild der Zusammensetzung zu modifizieren. Gewöhnliche Waschmittelzusatzbestandteile von Reinigungszusammensetzungen schließen die Bestandteile ein, die im US-Patent Nr. 3 936 537 von Baskerville et al. dargelegt sind. Zusatzbestandteile, die auch in den Zusammensetzungen verwendet werden können, die in der vorliegenden Erfindung in ihren herkömmlichen, nach dem Stand der Technik eingerichteten Gehalten für die Verwendung (im Allgemeinen von 0% bis etwa 20% der Reinigungsbestandteile, vorzugswei-

se von etwa 0,5% bis etwa 10%) eingesetzt werden, schließen andere aktive Bestandteile wie Enzymstabilisatoren, Farbsprengel, Anlaufschutzmittel und/oder Korrosionsschutzmittel, Farbstoffe, Füllstoffe, optische Aufheller, Keimtötungsmittel, Alkalinitätsquellen, Antioxidantien, enzymstabilisierende Mittel, Duftstoffe, Farbstoffe, Solubilisierungsmittel, Tonverschmutzungsentfernung/Antiwiederablagerungsmittel, Träger, Verarbeitungshilfen, Pigmente, Lösungsmittel für flüssige Formulierungen, Textilweichmacher, Mittel zur Regulierung statischer Aufladung etc. ein. Farbstoffübertragungs-Inhibierungsmittel, einschließlich Polyamin-N-oxide, wie Polyvinylpyridin-N-oxid, können verwendet werden. Farbstoffübertragungs-Inhibierungsmittel werden durch Polyvinylpyrrolidon und Copolymeren von N-Vinylimidazol und N-Vinyl-pyrrolidon weiter veranschaulicht. Wenn gewünscht, können lösliche Magnesiumsalze, wie $MgCl_2$, $MgSO_4$ und dergleichen, in einem Gehalt von typischerweise 0,1% – 2% zugegeben werden, um die Reinigungsleistung von Fett bzw. Schmiere zu verbessern.

[0261] Verschiedene optional in den vorliegenden Zusammensetzungen verwendete Waschmittelbestandteile können weiter dadurch stabilisiert werden, dass diese Bestandteile auf ein poröses hydrophobes Substrat absorbiert werden und dann das Substrat mit einer hydrophoben Beschichtung überzogen wird. Vorzugsweise ist der Waschmittelbestandteil mit einem Tensid gemischt, bevor er in das poröse Substrat absorbiert wird. Bei der Verwendung wird der Waschmittelbestandteil aus dem Substrat in die wässrige Waschflotte freigesetzt, wo er seine beabsichtigte Reinigungsfunktion ausübt.

[0262] Um dieses Verfahren ausführlicher zu veranschaulichen, wird poröses hydrophobes Silica (Handelsname SIPERNAT D10, Degussa) mit einer proteolytischen Enzymlösung vermischt, die 3%-5% ethoxylierten C_{13-15} -Alkohol (EO 7) nichtionisches Tensid enthält. Typischerweise hat die Enzym/Tensidlösung das 2,5-fache Gewicht des Silicas. Das resultierende Pulver wird durch Einröhren in Silikonöl dispergiert (verschiedene Silikonöl-Viskositäten im Bereich von 500-12.500 können verwendet werden). Die resultierende Silikonöl-Dispersion wird emulgiert oder auf andere Weise der endgültigen Reinigungsmatrix zugegeben. Auf diesem Weg können Bestandteile wie die vorgenannten Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Photoaktivatoren, Farbstoffe, fluoreszierende Mittel, Textilkonditionierer und hydrolysebare Tenside für die Verwendung in Reinigungsmittelzusammensetzungen „geschützt“ werden.

[0263] Ein Antioxidans kann optional zu den Reinigungszusammensetzungen der vorliegenden Erfindung zugegeben werden. Sie können jedes herkömmliche Antioxidans sein, das in Reinigungszusammensetzungen verwendet wird, wie 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT), Carbamat, Ascorbat, Thiosulfat, Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin, Triethanolamin etc. Es wird bevorzugt, dass das Antioxidans, wenn vorhanden, von etwa 0,001 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-% in der Zusammensetzung vorhanden ist.

[0264] Die Zusammensetzungen dieser Erfindung können in jeder Form vorliegen, einschließlich Zusammensetzungen in Form von Flüssigkeit, Tabletten, Paste, Gel, Mikroemulsion oder trikritischer Form. Stark bevorzugte Ausführungsformen sind in flüssiger oder gelförmiger Form. Flüssige Reinigungszusammensetzungen können Wasser und andere Lösungsmittel als Träger enthalten. Primär- oder Sekundäralkohole mit niedrigem Molekulargewicht, die durch Methanol, Ethanol, Propanol und Isopropanol veranschaulicht werden, sind geeignet. Einwertige Alkohole werden zum Solubilisieren von Tensid bevorzugt, aber Polyole wie solche, die von 2 bis etwa 6 Kohlenstoffatome und von 2 bis etwa 6 Hydroxygruppen (z. B. 1,3-Propandiol, Ethylenglycol, Glycerin und 1,2-Propandiol) enthalten, können ebenfalls verwendet werden. Die Zusammensetzungen können von 5% bis 90%, typischerweise 10% bis 50% dieser Träger enthalten.

[0265] Ein Beispiel für das Verfahren zur Herstellung von flüssigen Zusammensetzungen hierin lautet wie folgt: Dem freien Wasser wird Citrat zugegeben und gelöst. Dieser Lösung wird Aminoxid, Betain, Ethanol, Hydroprop und nichtionisches Tensid zugegeben. Wenn freies Wasser nicht zur Verfügung steht, wird das Citrat der obigen Mischung zugegeben und dann gerührt, bis es gelöst ist. An diesem Punkt wird eine Säure zugegeben, um die Formulierung zu neutralisieren. Es wird bevorzugt, dass die Säure aus organischen Säuren, wie Malein- und Citronensäure, gewählt wird; allerdings können auch anorganische Mineralsäuren verwendet werden. In bevorzugten Ausführungsformen werden diese Säuren der Formulierung zugegeben, gefolgt von der Zugabe von Diamin. AExS wird zuletzt zugegeben.

[0266] Zusammensetzungen der Erfindung haben einen pH-Bereich von etwa 2 bis etwa 13, vorzugsweise ist der pH alkalisch, stärker bevorzugt beträgt er von etwa 7 bis etwa 12,5, stärker bevorzugt von etwa 6 bis etwa 12, noch stärker bevorzugt von etwa 9 bis etwa 11,5.

Beispiele

[0267] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung weiter.

[0268] Ultraschallenergie verstärkte das Entfernen von Stärkeflecken in großem Maß und ist synergistisch mit der Verwendung von Amylase.

Behandlung	Entfernen von Stärke in % (46°C, 7 gpg)	
	5 min Ultraschall-Einweichen	5 min Einweichen
3 % pc	Ultraschallbad	Einweichen + Spülen mit ADW
Zusammensetzung 1 (siehe unten)	42	2
Zusammensetzung 1 + Amylaseenzym* (1,5 ppm TTW)	98	44

- (i) ADW-Spülung: Europäische Kleinwaschmaschine, kurze Steigung (5 Min.) bis zu 44°C 7 gpg
- (ii) Ultraschall-Bad (kein vorheriges Einweichen): 2 Stärkecoupons suspendiert in der Mitte eines Branson 2210-Schallreinigers
- (iii) 1,5 ppm TTW entsprechen 0,005% Amylase im Produkt
- (iv) Die hier verwendete Ultraschallenergie beträgt ~50-70 Watt.

[0269] Ultraschall verstärkt die Leistung eines Bleichkatalysator-Bleichsystems bei Teeflecken unter kurzer Einweichzeit. Die Zugabe von Ultraschall sieht minimale Reinigungsnutzen für das Entfernen von Teeflecken unter Verwendung von LDL3 vor.

<u>Behandlungen</u>	Skala für Becher mit Teeflecken (Skala 1-10; am schlechtesten - am besten)			
	2 Minuten		5 Minuten	
	Einweichen	Ultraschall- Einweichen	Einweichen	Ultraschall- Einweichen
LDL3, 3% pc	2	4,8	3	5
ADW Zusammensetzung (3000 ppm TTW)	5	9	7,5	n/a

- (i) Einweichbedingungen: 46°C, 400 Ulmin, 7 gpg, 250 ml Volumen
- (ii) Ultraschall-Einweichbedingungen: 46°C, 7 gpg, Branson Ultraschallbad Modell 2210, 250 ml Volumen
- (iii) Enthält 0,004% Acetatopentaaminkobalt (0,24 ppm TTW in diesem Test)

[0270] Direkter Kontakt von Wandler und Verschmutzung ist der für das Design der handgehaltenen Vorritung verwendete Ansatz.

Behandlungen	Entfernen von Verschmutzung durch Ei in % (0,4% Produktkonzentration 2S)
Einweichen + ADW-Spülen	22
Coupon suspendiert in der Mitte des Bades	45
Coupon in Kontakt mit Wandler	66

¹Branson 2210 Ultraschallreiniger, 46°C, 7 gpg

BESEITIGUNG VON PASTAFLECKEN

[0271] Signifikante Reinigung tritt mit der Ultraschall-Vorrichtung nach 7 regulierten Reibungen auf Pasta-Verschmutzung auf. Durch das Gewicht der Vorrichtung ohne Ultraschallenergie mehr Verschmutzung entfernt als mit einem Scotch-Brite®-Schwamm allein.

<u>Bedingungen (Bedingung 1 + 0,005% Amylase, ~40°C)</u>	Entfernen von Pas- taflecken in %
7 Reibungen mit einem Scotch-Brite®-Schwamm (kein Ultraschall)	30
7 Reibungen mit Ultraschall-Vorrichtung (+ Ultraschall)	86
7 Reibungen mit Ultraschall- Vorrichtung (- Ultraschall)	48

Jede Bedingung war ein Durchschnitt von 2 Coupons

Zusammensetzung von Verwendungen in diesem Test

	Zusammensetzung 1	Zusammensetzung 2
10% pH	7,8	10,0
AEO.6S	26,28	29,0
Aminoxid	1,73	7,5
ADM Betain	1,73	---
C11E9	---	4,88
C10E8	4,56	---
NN, Dialkylglucamin	1,37	---
Diamin	---	4,88
Mg ⁺⁺	0,46	---

ADW Zusammensetzung	in %
Phosphat	25,47
Carbonat	30,50
Sulfat	20,19
Silicat	5,69
Nichtionisches Tensid	1,84
Perborat	4,34
Proteaseenzym	0,90
PAAN	0,004
Wasser, Duftstoff, übrige Bestandteile etc.	Rest auf 100 %

Patentansprüche

1. Ultraschall-Reinigungsvorrichtung, umfassend:
 - (a) Eine Reinigungszusammensetzung, umfassend ein durch Ultraschall verstärktes Reinigungsmittel, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Amylaseenzym, Bleichkatalysator und Mischungen hiervon; und
 - (b) eine Schall- oder Ultraschallwellen-Generationsquelle zum Vorsehen von Schall- oder Ultraschallwellen, wobei die Quelle eine handgeholtene Vibrations-Ultraschallvorrichtung mit einem Reinigungskopf an einem distalen Ende der Vorrichtung ist.
2. Ultraschall-Reinigungsvorrichtung nach Anspruch 1, wobei das durch Ultraschall verstärkte Reinigungsmittel in der Reinigungszusammensetzung in einer Menge von 0,0001 bis 40 Gew.-% vorliegt.
3. Ultraschall-Reinigungsvorrichtung nach Anspruch 1 und/oder 2, wobei der Bleichkatalysator aus der Gruppe gewählt ist, bestehend aus Mangan-Bleichkatalysatoren, Cobalt-Bleichkatalysatoren, Eisen-Bleichkatalysatoren und Mischungen hiervon.
4. Ultraschall-Reinigungsvorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Reini-

gungszusammensetzung weiterhin einen herkömmlichen Reinigungsmittelzusatzbestandteil umfaßt, wobei der Zusatzbestandteil aus der Gruppe gewählt ist, bestehend aus Buildern, Tensiden, Enzymen, welche von Amylase verschieden sind, Bleichaktivatoren, Bleichverstärkern, Bleichmitteln, Alkalinitätsquellen, Färbemitteln, Parfüm, antibakterielles Mittel, Kalkseifendispersiermitteln, polymeren Farbstoffübertragungs-Inhibierungsmitteln, Kristallwachstumsinhibitoren, Fotobleichmitteln, Schwermetallionen-Sequestrationsmitteln, Anlaufschutzmitteln, antimikrobiellen Mitteln, Antioxidantien, Antiwiederablagerungsmitteln, Schmutzabweisungspolymeren, Elektrolyten, pH-Modifiziermitteln, Verdickungsmitteln, Scheuermitteln, Metallionensalzen, Enzymstabilisatoren, Korrosionsinhibitoren, Diaminen, Schaum stabilisierenden Polymeren, Lösungsmitteln, Prozeßhilfen, Textilweichmachern, Parfüm, optischen Aufhellern, Hydrotropen und Mischungen hiervon.

5. Verfahren zur Entfernung von zähem Nahrungsmittel von einer harten Oberfläche, umfassend die Schritte:

- (a) Aufbringen einer wirksamen Menge einer Reinigungszusammensetzung auf das zähe Nahrungsmittel auf der harten Oberfläche, wobei das flüssige Reinigungsmittel ein durch Ultraschall verstärktes Reinigungsmittel umfaßt, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Amylaseenzym, Bleichkatalysator und Mischungen hiervon; und
- (b) Aufbringen von Schall- oder Ultraschallwellen auf das zähe Nahrungsmittel, um so das zähe Nahrungsmittel von der harten Oberfläche zu entfernen, wobei die Schall- oder Ultraschallquelle eine handgehaltene Vibrations-Ultraschallvorrichtung mit einem Reinigungskopf an einem distalen Ende der Vorrichtung ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Schritte (a) und (b) gleichzeitig durchgeführt werden unter Verwendung einer Vorrichtung, die eine regulierte Dispensierung der flüssigen Reinigungszusammensetzung zu dem Flecken ermöglicht, während gleichzeitig Schall- oder Ultraschallwellen darauf aufgebracht werden.

7. Verfahren nach Anspruch 5 und/oder 6, wobei die Reinigungszusammensetzung weiterhin einen herkömmlichen Reinigungsmittelzusatzbestandteil umfaßt, wobei der Zusatzbestandteil aus der Gruppe gewählt ist, bestehend aus Buildern, Tensiden, Enzymen, Bleichaktivatoren, antibakterielles Mittel, Bleichkatalysatoren, Bleichverstärkern, Bleichmitteln, Alkalinitätsquellen, Färbemitteln, Parfüm, Kalkseifendispersiermitteln, polymeren Farbstoffübertragungs-Inhibierungsmitteln, Kristallwachstums-Inhibitoren, Fotobleichmitteln, Schwermetallionen-Sequestrationsmitteln, Anlaufverhinderungsmitteln, antimikrobiellen Mitteln, Antioxidantien, Antiwiederablagerungsmitteln, Schmutzabweisungspolymeren, Elektrolyten, pH-Modifiziermitteln, Verdickungsmitteln, Scheuermitteln, Metallionensalzen, Enzymstabilisatoren, Korrosionsinhibitoren, Diaminen, Schaum stabilisierenden Polymeren, Lösungsmitteln, Prozeßhilfen, Parfüm, Textilweichmachern, optischen Aufhellern, Hydrotropen und Mischungen hiervon.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei das Verfahren den weiteren Schritt umfaßt:

- (c) Spülen der harten Oberfläche mit einer wässrigen Lösung.

9. Verfahren zum Dispensieren einer flüssigen Reinigungszusammensetzung auf eine harte Oberfläche, welche einer Reinigung bedarf, wobei die Vorrichtung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4 darin zusammen die flüssige Reinigungszusammensetzung und die Schall- oder Ultraschallquelle enthält, wobei das Verfahren die Schritte umfaßt:

Reguliertes Dispensieren der flüssigen Reinigungszusammensetzung auf die zu reinigende harte Oberfläche; und
gleichzeitiges Aufbringen von Schall- oder Ultraschallwellen hierauf.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

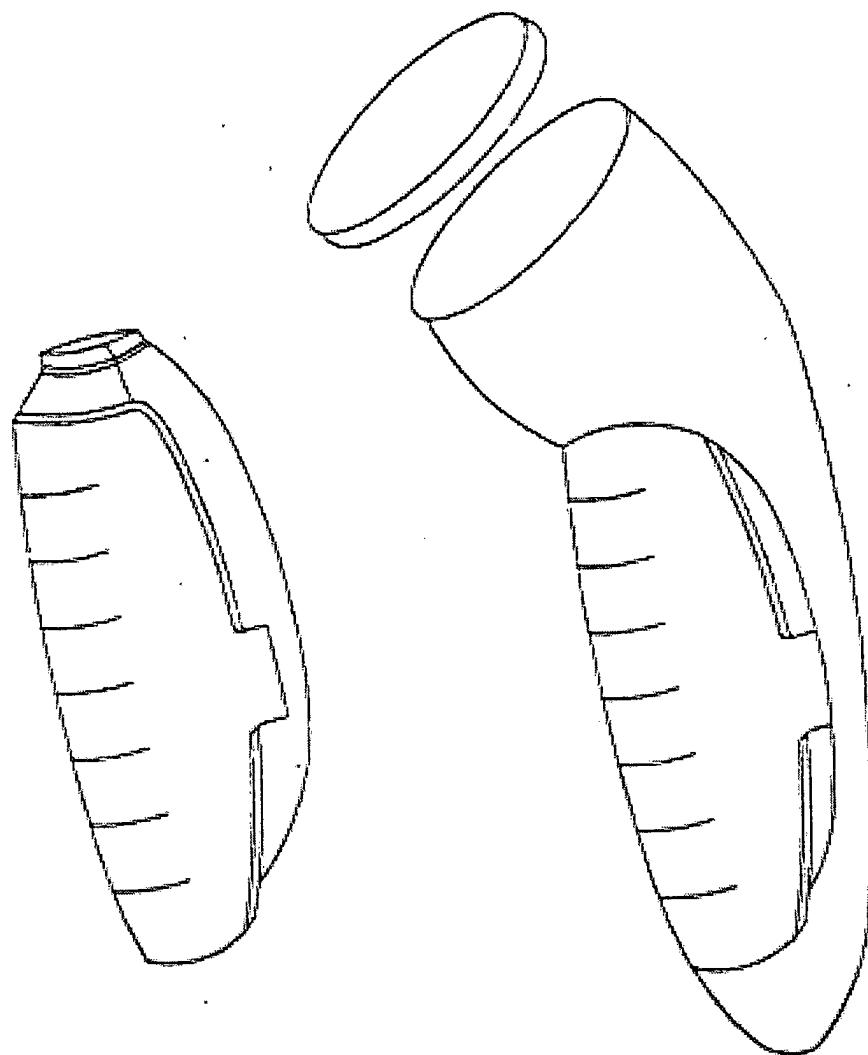


FIG. 1

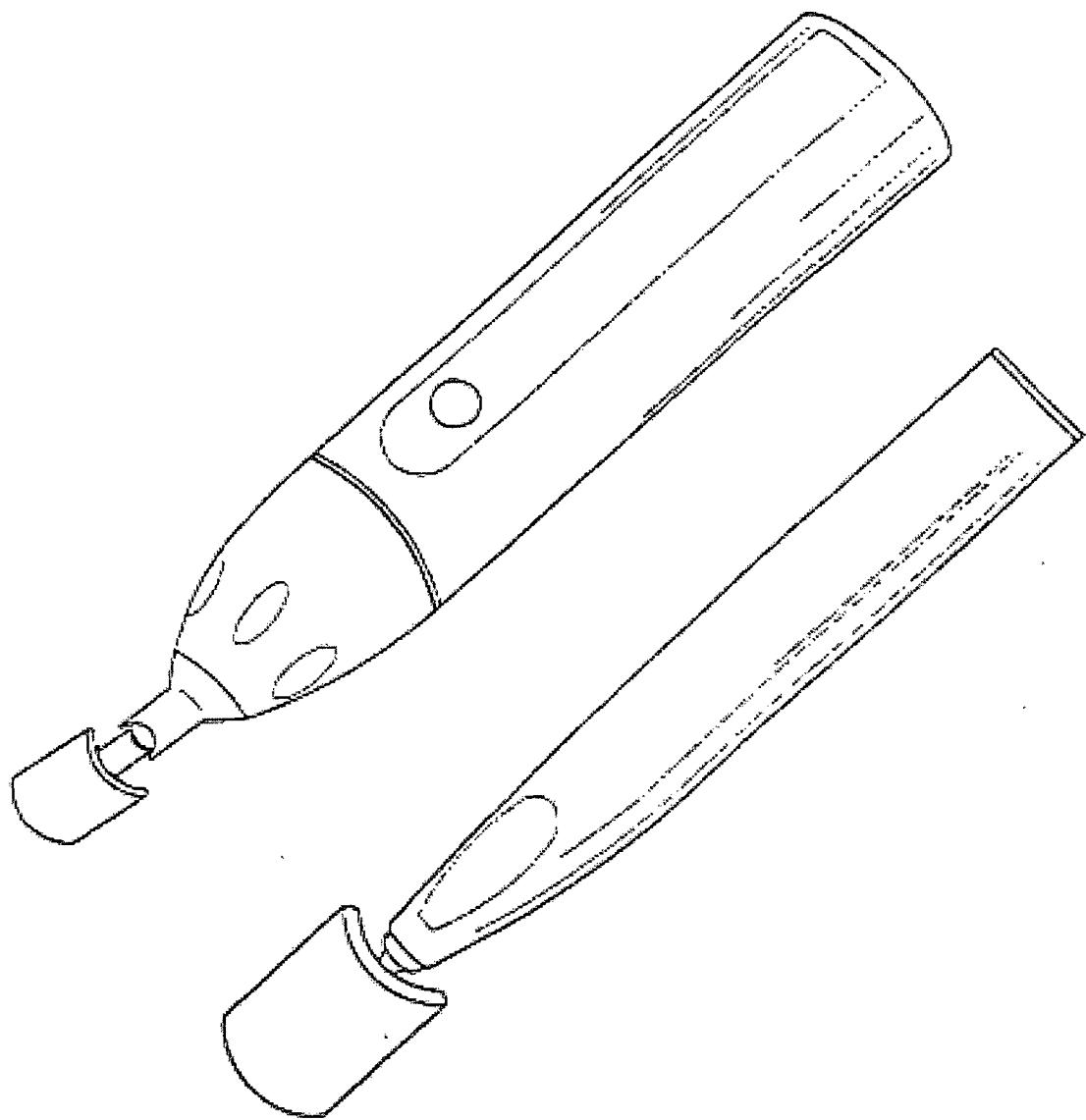


FIG. 2

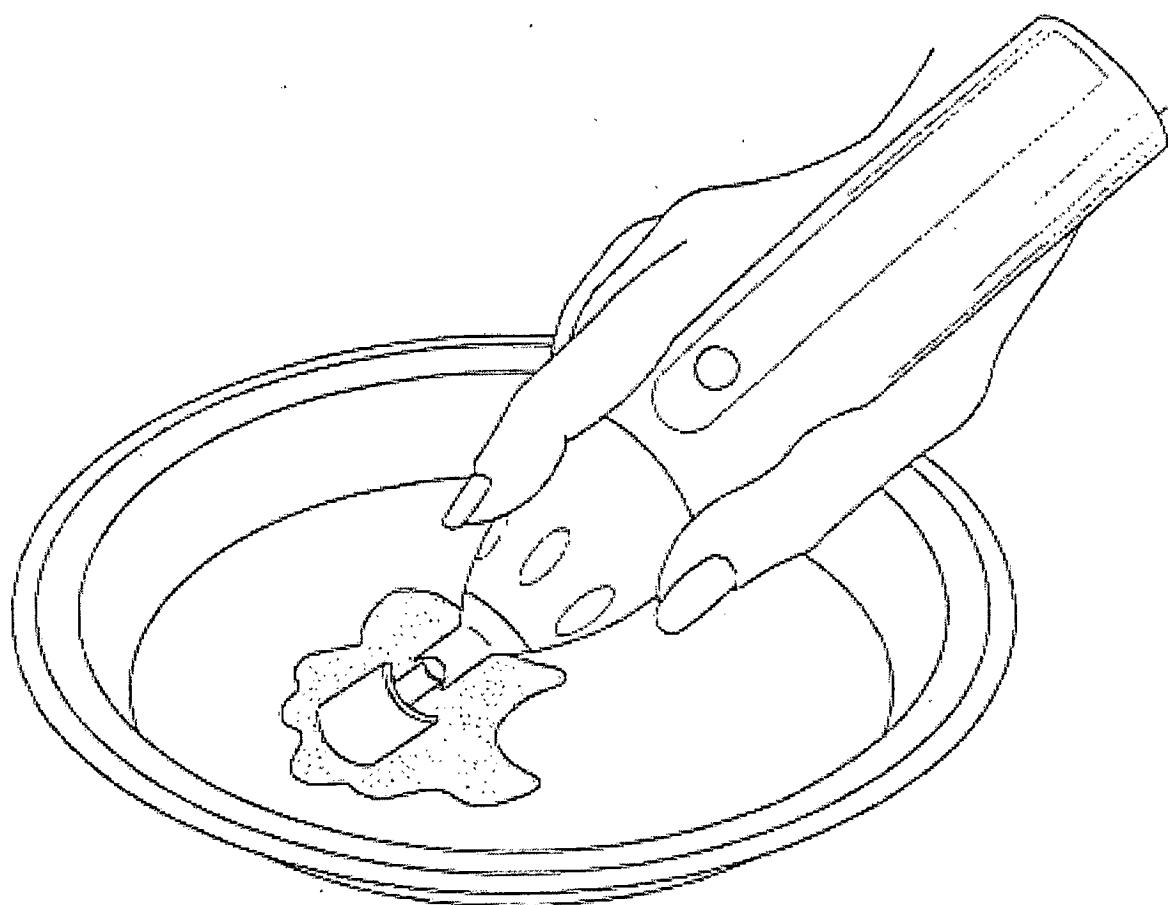


FIG. 3

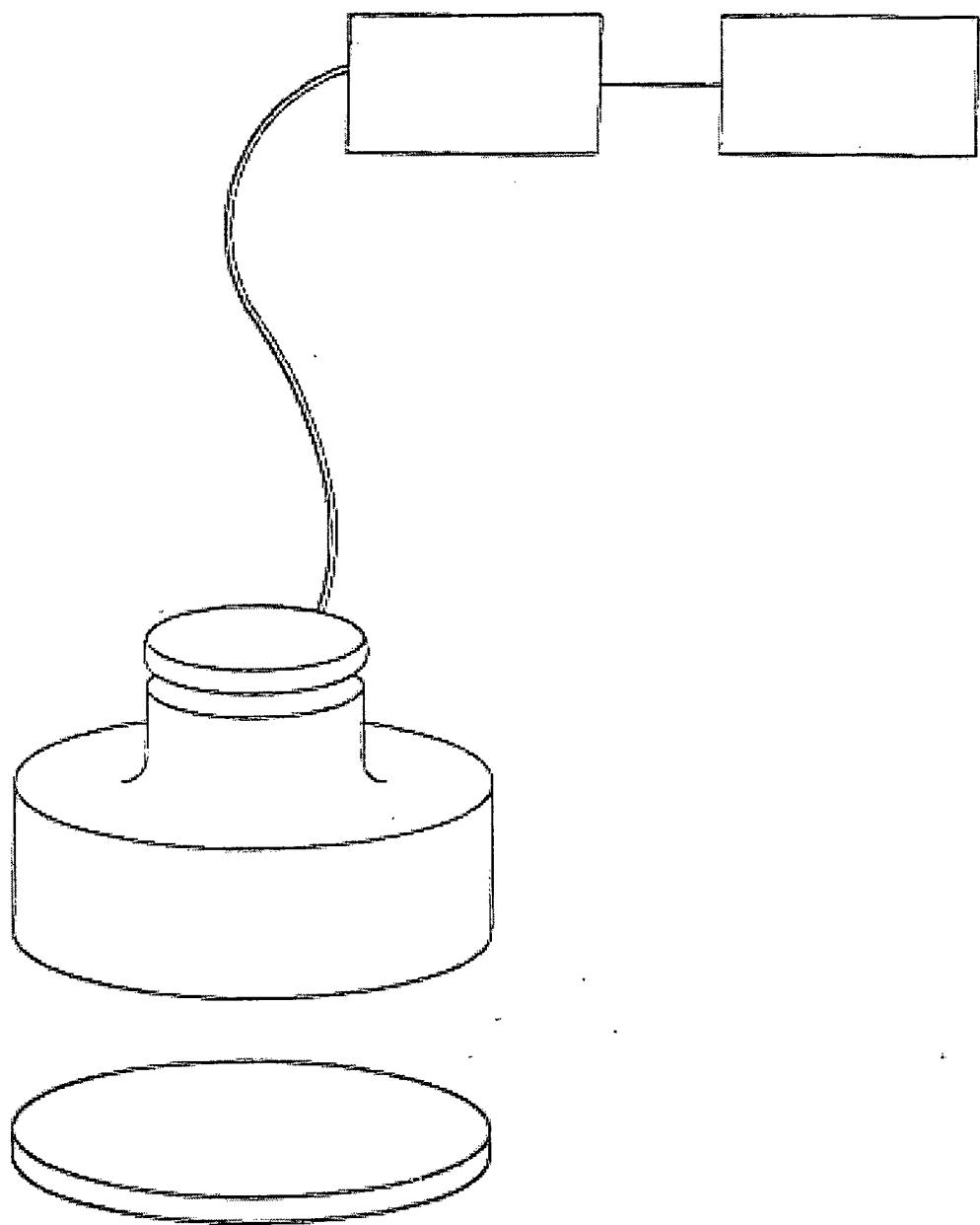


FIG. 4