



(11) **EP 4 198 112 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**21.06.2023 Patentblatt 2023/25**

(21) Anmeldenummer: **22211350.8**

(22) Anmeldetag: **05.12.2022**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):

**C11D 1/66** (2006.01) **C11D 1/72** (2006.01)  
**C11D 1/825** (2006.01) **C11D 1/83** (2006.01)  
**C11D 1/06** (2006.01) **C11D 17/04** (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):

**C11D 1/06; C11D 1/72; C11D 1/83; C11D 17/043**

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

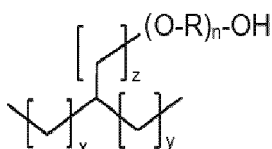
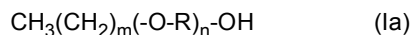
(30) Priorität: **20.12.2021 DE 102021214680**

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

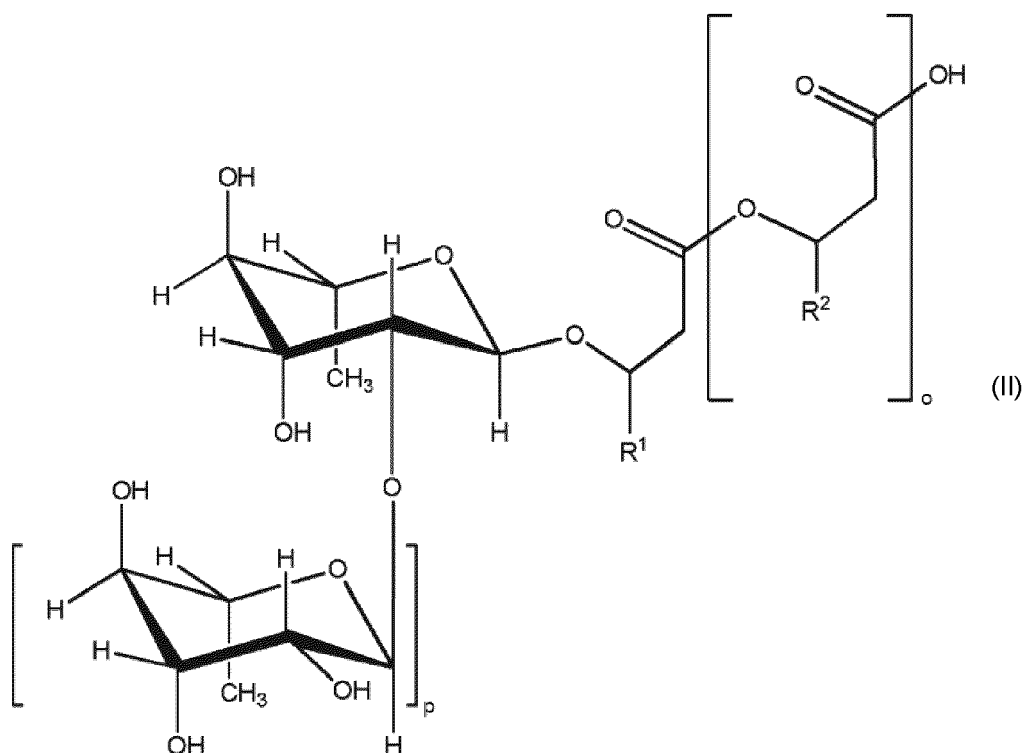
(72) Erfinder:  
• **Schmiedel, Peter**  
**40591 Düsseldorf (DE)**  
• **Birnbach, Janine**  
**51371 Leverkusen (DE)**  
• **Pegelow, Ulrich**  
**40597 Düsseldorf (DE)**

(54) **NEUE TENSIDKOMBINATION UND WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL, WELCHE DIESE ENTHALTEN**

(57) Tensidkombinationen aus einem Alkylpolyglykolether der allgemeinen Formel (Ia) oder (Ib) mit einem Rhamnolipid der allgemeinen Formel (II) oder dessen Salz,



(Ib)



in denen R für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere 2 C-Atomen, m für eine Zahl von 9 bis 15, n für eine Zahl von 1 bis 5, o für 2, 1 oder 0, p für 0 oder 1, und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene organische Reste mit 2 bis 24, insbesondere 5 bis 13 Kohlenstoffatomen, stehen, lassen sich gut in Wasch- oder Reinigungsmittel einarbeiten, besitzen herausragende anwendungstechnische Eigenschaften und können auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt werden.

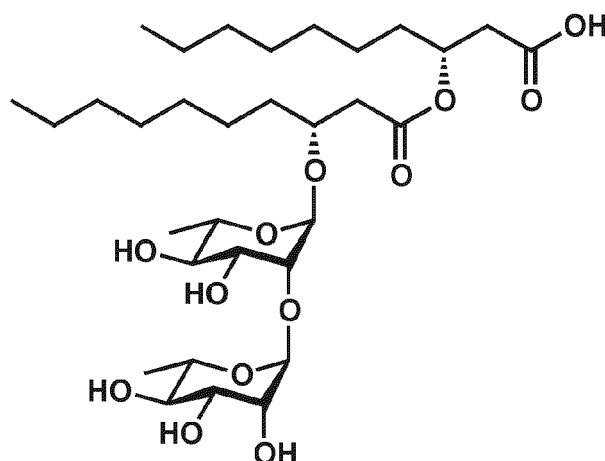
## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine Kombination von nichtionischem Tensid mit anionischem Tensid, die zumindest

**[0002]** Der Einsatz von Tensiden zur Herabsetzung der Oberflächenspannung von Wasser, zur Bildung von Disper-

**[0003]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Tenside zur Verfügung zu stellen, welche vorteilhafte anwendungs-

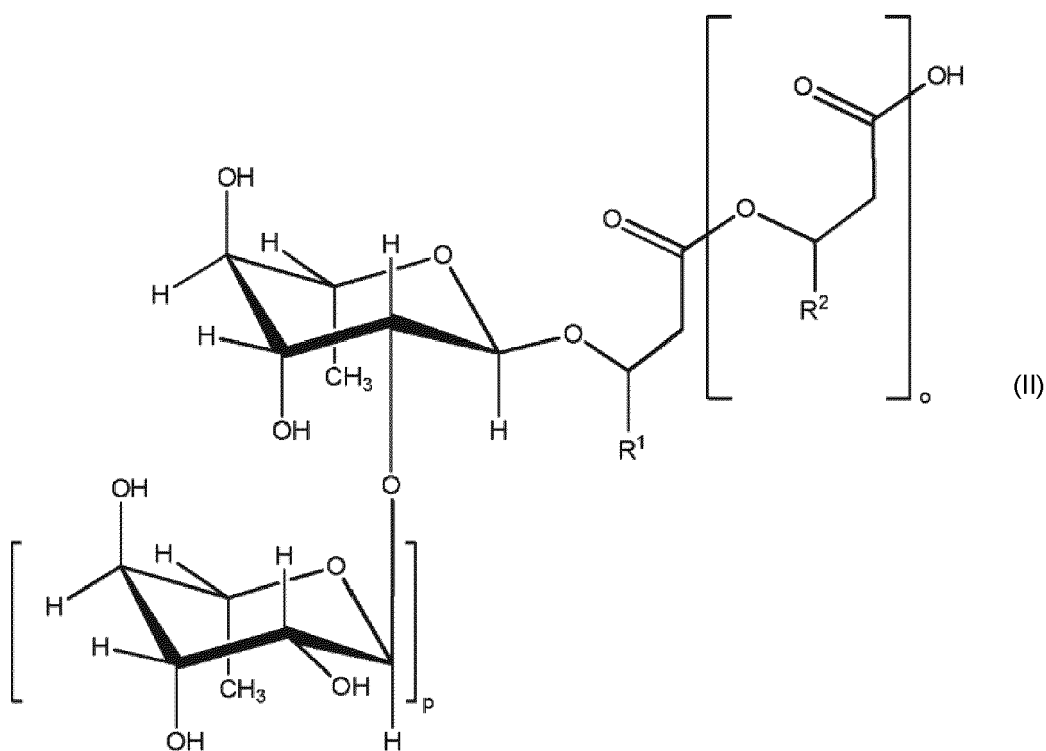
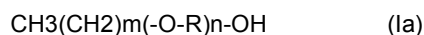
**[0004]** Rhamnolipide sind Verbindungen, in denen eine Mono- oder Dirhamnoseeinheit glycosidisch mit der Hydro-



**[0005]** Aus der Patentschrift EP 0 499 434 B1 sind Waschmittel bekannt, die 1 bis 60 Gew.-% eines bei pH 7,0 und 25 °C in 1 gewichtsprozentiger wässriger Lösung eine micellare Phase ausbildendes Tensid und ein bei pH 7,0 und 25 °C in 1 gewichtsprozentiger wässriger Lösung eine lamellare Phase ausbildendes Tensid enthalten, wobei Rhamnolipid sowohl das die micellare Phase wie auch das die lamellare Phase ausbildende Tensid sein kann. Die europäische Patentschrift EP 1 445 302 B1 betrifft Waschmittel, die mindestens ein Glykolipid-Biotensid und mindestens ein Nicht-Glykolipid-Tensid enthalten, wobei diese sich in einer micellaren Phase befinden. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 2012/010405 A1 sind Reinigungsmittel bekannt, die mindestens 1 Gew.-% Biotensid und ein Enzym bakterieller Herkunft enthalten. Die europäische Patentanmeldung EP 0 605 308 A1 offenbart Zusammensetzungen, die 0,001 Gew.-% bis 99,99 Gew.-% anionisches und/oder nichtionisches Tensid und 0,001 Gew.-% bis 99,99 Gew.-% Glykolipid enthalten, wobei unter den Glykolipiden zum Beispiel Sophorolipide, Rhamnolipide, Glucoselipide, Trehaloselipide und Cellobioselipide sein können. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 2012/010406 A1 sind Waschmittel bekannt, die Lipase und Rhamnolipid enthalten, wobei das Rhamnolipid zu mindestens 50 Gew.-% aus Mono-Rhamnolipid besteht. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 2012/010407 A1 sind Waschmittel bekannt, die Glykolipid-Tensid und Lipase bakterieller Herkunft enthalten, wobei das Glykolipid-Tensid zu mindestens 20 Gew.-% aus disaccharidischem säuregruppen-aufweisenden Glykolipid-Tensid besteht. Die europäische Patentanmeldung EP 2 410 049 A1 offenbart mono- und dirhamnolipidhaltige Reinigungsmittel, in denen das Gewichtsverhältnis von Monorhamnolipid zu Dirhamnolipid im Bereich von 95:5 bis 45:55 liegt. Die europäische Patentanmeldung EP 2 787 065 A1 offenbart mono- und dirhamnolipidhaltige Textilwaschmittel, in denen das Gewichtsverhältnis von Dirhamnolipid zu Monorhamnolipid größer

als 51:49 ist. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 2 786 743 A1 sind Rhamnolipidmischungen bekannt, die 51 Gew.-% bis 95 Gew.-% eines bestimmten Dirhamnolipids und 0,5 Gew.-% bis 9 Gew.-% eines bestimmten Monorhamnolipids enthalten, in denen das Gewichtsverhältnis von Dirhamnolipid zu Monorhamnolipid größer als 91:9 ist. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend Rhamnolipid und N-haltiges Polymer, sind aus der internationalen Patentanmeldung WO 2016/096478 A1 bekannt.

**[0006]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist in einer ersten Ausführungsform eine Tensidkombination aus einem Alkylpolyglykolether der allgemeinen Formel (Ia) oder (Ib) mit einem Rhamnolipid der allgemeinen Formel (II) oder dessen Salz,



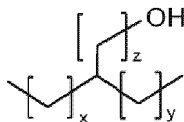
in denen R für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere 2 C-Atomen steht, m für eine Zahl von 9 bis 15 steht, x und y unabhängig voneinander für Zahlen von 0 bis 12 stehen, z für eine Zahl von 1 bis 4 steht, wobei die Summe  $x + y + z$  im Bereich von 10 bis 16 liegt, n für eine Zahl von 1 bis 5 steht, o für 2, 1 oder 0 steht, p für 0 oder 1 steht, und  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene organische Reste mit 2 bis 24, insbesondere 5 bis 13 Kohlenstoffatomen, stehen.  $\text{R}^1$  und/oder  $\text{R}^2$  sind dabei vorzugsweise Alkyl- oder Alkenylreste, die gegebenenfalls verzweigt und/oder substituiert sein können, insbesondere hydroxy-substituiert, gegebenenfalls einfach, zweifach oder dreifach ungesättigt sein können und dann bevorzugt ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Pentenyl, Heptenyl, Nonenyl, Undecenyl und Tridecenyl, und alternativ bevorzugt  $-(\text{CH}_2)_q\text{-CH}_3$  sind mit  $q = 1$  bis 23, bevorzugt 4 bis 12.

**[0007]** Unter "Di-Rhamnolipiden" werden Verbindungen der allgemeinen Formel (II) oder deren Salze verstanden, bei denen  $p = 1$  ist, und unter "Mono-Rhamnolipiden" solche der allgemeinen Formel (II) oder deren Salze, bei denen  $p = 0$  ist.

**[0008]** Die hier in Frage kommenden Salze der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind vorzugsweise solche, bei denen das Carboxyl-H-Atom durch ein Alkalimetallkation oder die Gruppierung  $\text{N}^+\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6$ , in der  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 6 C-Atomen stehen, ersetzt ist, das heißt die Carbonsäuregruppe als Carboxylat-Anion vorliegt.

**[0009]** Tenside der allgemeinen Formel (Ib) sind gegenüber den Tensiden der allgemeinen Formel (Ia) weniger bevorzugt, da sie aus einer nachwachsenden Rohstoffbasis nur vergleichsweise aufwändig erhältlich sind. Bevorzugte Tenside der allgemeinen Formel (Ia) sind solche, in denen m eine Zahl im Bereich von 11 bis 15 und/oder n eine Zahl im Bereich von 2 bis 4 ist.

**[0010]** Tenside der allgemeinen Formel (Ia) oder (Ib) lassen sich in bekannter Weise durch Alkoxylierung von Alkoholen  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{-OH}$  oder



herstellen, wobei bei Einsatz von Alkoholmischungen die Indizes m, x, y und z hier und in den Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) oder (Ib) auch nicht-ganzzahlig sein können. Bei der Alkoxylierung wird vorzugsweise Ethylenoxid eingesetzt. Da sich in aller Regel bei der Alkoxylierung der Alkohole Homologengemische bilden, kann auch der durchschnittliche Alkoxylierungsgrad n in den Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) oder (Ib) nicht-ganzzahlig sein. Der Alkohol  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{-OH}$  ist vorzugsweise ein Fettalkohol und stammt damit ebenfalls aus einer nachwachsenden Rohstoffbasis. Zu den besonders bevorzugten Tensiden der allgemeinen Formel (Ia) gehören der lineare  $\text{C}_{12}$ -Alkohol mit 3 Ethylenoxidgruppen und der lineare  $\text{C}_{14}$ -Alkohol mit 4 Ethylenoxidgruppen sowie die technischen Alkoxyate, die durch Umsetzung von 1 Molequivalent linearem  $\text{C}_{12}$ -Alkohol oder linearem  $\text{C}_{14}$ -Alkohol mit 2, 3 oder 4 Molequivalenten Ethylenoxid entstehen.

**[0011]** In den erfindungsgemäßen Tensidkombinationen, die aus Mischungen von Alkylpolyglykolethern der allgemeinen Formel (Ia) und/oder (Ib) mit denen der allgemeinen Formel (II) bestehen, liegt das Gewichtsverhältnis von Alkylpolyglykolether zu Rhamnolipid vorzugsweise im Bereich von 50 : 50 bis 99 : 1, insbesondere von 70 : 30 bis 95 : 5 und besonders bevorzugt von 80:20 bis 90:10. Falls die Tensidkombinationen Mischungen von Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia) und der allgemeinen Formel (Ib) enthalten, sind in diesen vorzugsweise solche der allgemeinen Formel (Ia) in größeren Gewichtsanteilen als solche der allgemeinen Formel (Ib) vorhanden.

**[0012]** Die erfindungsgemäßen Tensidkombinationen eignen sich hervorragend als Inhaltsstoff in Wasch- und Reinigungsmitteln, Kosmetika wie Shampoos, Zahnpasten, und für die übrigen Einsatzgebiete, in denen üblicherweise bisher anionische Tenside eingesetzt werden, wie zum Beispiel in der Lebensmittelindustrie, den Geowissenschaften, der tertiären Erdölförderung, der Kunststofftechnik, der Metallbearbeitung, der Fotografie, dem Papierrecycling, der Werkzeugreinigung, und der Brandbekämpfung.

**[0013]** Besonders gute Ergebnisse werden bei ihrem Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln erzielt, so dass weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung die Verwendung der oben definierten Tensidkombination zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln, die Verwendung der oben definierten Tensidkombination zur Erhöhung der Leistung von Wasch- oder Reinigungsmitteln beim Waschen von Wäsche oder der Reinigung harter Oberflächen sowie die Wasch- oder Reinigungsmittel sind, die eine oben definierte Tensidkombination enthalten.

**[0014]** Weil die erfindungswesentliche Tensidkombination ihre vorteilhafte Wirkung auch schon bei niedrigen Temperaturen entfaltet, wird sie oder ein Mittel, das sie enthält, vorzugsweise in Verfahren zum Waschen von Wäsche oder zur Reinigung harter Oberflächen eingesetzt, die bei Temperaturen bis höchstens 30 °C durchgeführt werden.

**[0015]** Ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel enthält vorzugsweise 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 12 Gew.-% bis 40 Gew.-% der oben definierten Tensidkombination.

**[0016]** Zusätzlich zu der Tensidkombination kann das Wasch- oder Reinigungsmittel weitere Inhaltsstoffe enthalten, welche die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des Mittels weiter verbessern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthält das Mittel vorzugsweise zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der nichtionischen Tenside, anionischen Tenside, Gerüststoffe (Builder), Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Elektrolyte, pH-Stellmittel, Parfüme, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotope, Schauminhibitoren, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, nicht-wässrigen Lösungsmittel, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bittermittel, Bügelhilfsmittel, Phobie- und Imprägniermittel, Haut-pflegende Wirkstoffe, Quell- und Schiebefestmittel, weichmachenden Komponenten sowie UV-Absorber.

**[0017]** Ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel kann zusätzlich zu der erfindungswesentlichen Tensidkombination bis zu 30 Gew.-% weiteres Tensid enthalten, wobei die zusätzlich vorhandenen Tenside vorzugsweise aus nachwachsenden Rohstoffen erhältlich sind. In besonderen Ausführungsformen der Erfindung ist neben der erfindungswesentlichen Tensidkombination kein weiteres Tensid zugegen.

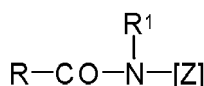
**[0018]** Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzliche nichtionische Tenside enthalten. Geeignete nichtionische Ten-

side umfassen alkoxylierte Fettsäurealkylester, Fettsäureamide, alkoxylierte Fettsäureamide, Polyhydroxyfettsäureamide, Alkylphenolpolyglycolether, Aminoxide, Alkylpolyglucoside und Mischungen daraus. Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $R^7O(G)_q$  eingesetzt werden, in der  $R^7$  einem primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad q, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt q bei 1,2 bis 1,4.

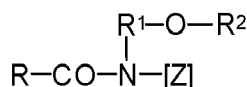
**[0019]** Eine weitere Klasse nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges zusätzliches nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen zusätzlichen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

**[0020]** Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethyl-aminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können eingesetzt werden.

**[0021]** Weitere gewünschtenfalls geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel,



in der R für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^1$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgender Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $R^1$  für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $R^2$  für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei  $C_{1-4}$ -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes. [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

**[0022]** Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Glycindiessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodisuccinate wie Ethylen-diamin-N,N'-dibernsteinsäure und Hydroxyiminodisuccinate, Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure), Lysintetra(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere durch Oxidation von Polysacchariden zugängliche Polycarboxylate, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative mittlere Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im Allgemeinen zwischen 5 000 g/mol und 200 000 g/mol, die der Copolymeren zwischen 2 000 g/mol und 200 000 g/mol, vorzugsweise 50 000 g/mol bis 120 000 g/mol, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative mittlere Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei

ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/ oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Polymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleinat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Polymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleinat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure oder Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere weisen im Allgemeinen eine relative mittlere Molekülmasse zwischen 1 000 g/mol und 200 000 g/mol, vorzugsweise zwischen 200 g/mol und 50 000 g/mol auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere Acrolein und Acrylsäure/ Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

**[0023]** Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen in der oberen Hälfte der genannten Bereiche werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, Mitteln eingesetzt.

**[0024]** Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphosphat, in Betracht. Als wasserunlösliche anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe, wasserdispergierbare Alkalialumosilikate, in Mengen nicht über 25 Gew.-%, vorzugsweise von 3 Gew.-% bis 20 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, Zeolith P sowie Zeolith MAP und gegebenenfalls Zeolith X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

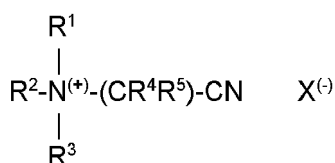
**[0025]** Zusätzlich oder alternativ zum genannten wasserunlöslichen Alumosilikat und Alkalicarbonat können weitere wasserlösliche anorganische Buildermaterialien enthalten sein. Zu diesen gehören neben den Polyphosphaten wie Natriumtriphosphat insbesondere die wasserlöslichen kristallinen und/oder amorphen Alkalisilikat-BUILDER. Derartige wasserlösliche anorganische Buildermaterialien sind in den Mitteln vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% enthalten. Die als Buildermaterialien brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO<sub>2</sub> unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> von 1:2 bis 1:2,8. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2x+1</sub> · y H<sub>2</sub>O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · y H<sub>2</sub>O) bevorzugt. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können in den Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Natriumsilikate mit einem Modul im

Bereich von 1,9 bis 3,5 werden in einer weiteren Ausführungsform eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung solcher Mittel setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist.

**[0026]** Als geeignete peroxidische Bleichmittel kommen insbesondere organische Persäuren oder persäure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure, Monoperoxyphthalsäure, und Diperdodecandisäure sowie deren Salze wie Magnesiummonoperoxyphthalat, Diacylperoxide, Wasserstoffperoxid und unter den Einsatzbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Alkaliperborat, Alkalipercarbonat und/oder Alkalipersilikat, und Wasserstoffperoxid-Einschlussverbindungen, wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Harnstoffaddukte, sowie Mischungen aus diesen in Betracht. Wasserstoffperoxid kann dabei auch mit Hilfe eines enzymatischen Systems, das heißt einer Oxidase und ihres Substrats, erzeugt werden. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat oder Wasserstoffperoxid eingesetzt. Ein im Rahmen der Erfindung einsetzbares Waschmittel enthält peroxidisches Bleichmittel in Mengen von vorzugsweise bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt von 15 Gew.-% bis 30 Gew.-% oder alternativ von 2,5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, wobei in flüssigen Mitteln Wasserstoffperoxid und in festen Mitteln Natriumpercarbonat das besonders bevorzugte peroxidische Bleichmittel ist. Vorzugsweise weisen peroxidische Bleichmittel-Partikel eine Teilchengröße im Bereich von 10 µm bis 5000 µm, insbesondere von 50 µm bis 1000 µm und/oder eine Dichte von 0,85 g/cm<sup>3</sup> bis 4,9 g/cm<sup>3</sup>, insbesondere von 0,91 g/cm<sup>3</sup> bis 2,7 g/cm<sup>3</sup> auf.

**[0027]** Als bleichaktivierende, unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernde Verbindung können insbesondere Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure und/oder aliphatische Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, allein oder in Mischungen, eingesetzt werden. Geeignet sind Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen insbesondere der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetythyldiamin (TAED), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglukuril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate oder -carboxylate beziehungsweise die Sulfon- oder Carbonsäuren von diesen, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyl- oder Lauroyloxybenzolsulfonat (NOBS beziehungsweise iso-NOBS beziehungsweise LOBS) oder Decanoyloxybenzoat (DOBA), deren formale Kohlensäureesterderivate wie 4-(2-Decanoyloxyethoxycarbonyloxy)-benzolsulfonat (DECOBS), acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Di-acetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol und deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose, acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam.

**[0028]** Zusätzlich zu den Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren bilden, oder an deren Stelle können weitere bleichaktivierende Verbindungen, wie beispielsweise Nitrile, aus denen sich unter Perhydrolysebedingungen Perimidsäuren bilden, vorhanden sein. Dazu gehören insbesondere Aminoacetonitrilderivate mit quaterniertem Stickstoffatom gemäß der Formel



in der R<sup>1</sup> für -H, -CH<sub>3</sub>, einen C<sub>2-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C<sub>1-24</sub>-Alkyl- oder C<sub>2-24</sub>-Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH<sub>2</sub>, -CN und -N<sup>(+)</sup>-CH<sub>2</sub>-CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C<sub>1-24</sub>-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit mindestens einer, vorzugsweise zwei, gegebenenfalls substituierten C<sub>1-24</sub>-Alkylgruppe(n) und gegebenenfalls weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH<sub>2</sub>-CN, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>3</sub>, -CH(OH)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>H mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander eine voranstehend für R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> angegebene Bedeutung haben, wobei mindestens 2 der genannten Reste, insbesondere R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>, auch unter Einschluss des Stickstoffatoms und gegebenenfalls weiterer Heteroatome ringschließend miteinander verknüpft sein können und dann vorzugsweise einen Morpholino-Ring ausbilden, und X ein ladungsausgleichendes Anion, vorzugsweise ausgewählt aus Benzolsulfonat, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, den C<sub>9-15</sub>-Alkylbenzolsulfonaten, den C<sub>1-20</sub>-Alkylsulfaten, den C<sub>8-22</sub>-Carbonsäure-methylestersulfonaten, Sulfat, Hydrogensulfat und deren Gemischen, ist, können eingesetzt werden. Unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren oder Perimid-

säuren bildende Bleichaktivatoren sind vorzugsweise in Mengen bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% in erfindungsgemäßen Mitteln vorhanden. Vorzugsweise weisen Bleichaktivator-Partikel eine Teilchengröße im Bereich von 10 µm bis 5000 µm, insbesondere von 50 µm bis 1000 µm und/oder eine Dichte von 0,85 g/cm<sup>3</sup> bis 4,9 g/cm<sup>3</sup>, insbesondere von 0,91 g/cm<sup>3</sup> bis 2,7 g/cm<sup>3</sup> auf.

**[0029]** Die Anwesenheit von bleichkatalysierenden Übergangsmetallkomplexen, zusätzlich zu oder an Stelle von den genannten Bleichaktivatoren, ist möglich. Diese werden vorzugsweise unter den Cobalt-, Eisen-, Kupfer-, Titan-, Vanadium-, Mangan- und Rutheniumkomplexen ausgewählt. Als Liganden in derartigen Übergangsmetallkomplexen kommen sowohl anorganische als auch organische Verbindungen in Frage, zu denen neben Carboxylaten insbesondere Verbindungen mit primären, sekundären und/oder tertiären Amin- und/oder Alkohol-Funktionen, wie Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Imidazol, Pyrazol, Triazol, 2,2'-Bispyridylamin, Tris-(2-pyridylmethyl)amin, 1,4,7-Triazacyclononan, 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan, 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan, (Bis-((1-methylimidazol-2-yl)-methyl))-(2-pyridylmethyl)-amin, N,N'-(Bis-(1-methylimidazol-2-yl)-methyl)-ethylendiamin, N-Bis-(2-benzimidazolylmethyl)-aminoethanol, 2,6-Bis-(bis-(2-benzimidazolylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol, N,N,N',N'-Tetrakis-(2-benzimidazolylmethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan, 2,6-Bis-(bis-(2-pyridylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol, 1,3-Bis-(bis-(2-benzimidazolyl-methyl)aminomethyl)-benzol, Sorbitol, Mannitol, Erythritol, Adonitol, Inositol, Lactose, und gegebenenfalls substituierte Salene, Porphine und Porphyrine gehören. Zu den anorganischen Neutralliganden gehören insbesondere Ammoniak und Wasser. Falls nicht sämtliche Koordinationsstellen des Übergangsmetallzentralatoms durch Neutralliganden besetzt sind, enthält der Komplex weitere, vorzugsweise anionische und unter diesen insbesondere ein- oder zweizählige Liganden. Zu diesen gehören insbesondere die Halogenide wie Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid, und die (NO<sub>2</sub>)-Gruppe, das heißt ein Nitro-Ligand oder ein Nitrito-Ligand. Die (NO<sub>2</sub>)-Gruppe kann an ein Übergangsmetall auch chelatbildend gebunden sein oder sie kann zwei Übergangsmetallatome asymmetrisch oder µ-1-O-verbrücken. Außerdem genannten Liganden können die Übergangsmetallkomplexe noch weitere, in der Regel einfacher aufgebaute Liganden, insbesondere ein- oder mehrwertige Anionliganden, tragen. In Frage kommen beispielsweise Nitrat, Acetat, Trifluoracetat, Formiat, Carbonat, Citrat, Oxalat, Perchlorat sowie komplexe Anionen wie Hexafluorophosphat. Die Anionliganden sollen für den Ladungsausgleich zwischen Übergangsmetall-Zentralatom und dem Ligandensystem sorgen. Auch die Anwesenheit von Oxo-Liganden, Peroxo-Liganden und Imino-Liganden ist möglich. Insbesondere derartige Liganden können auch verbrückend wirken, so dass mehrkernige Komplexe entstehen. Im Falle verbrückter, zweikerniger Komplexe müssen nicht beide Metallatome im Komplex gleich sein. Auch der Einsatz zweikerniger Komplexe, in denen die beiden Übergangsmetallzentralatome unterschiedliche Oxidationszahlen aufweisen, ist möglich. Falls Anionliganden fehlen oder die Anwesenheit von Anionliganden nicht zum Ladungsausgleich im Komplex führt, sind in den gemäß der Erfindung zu verwendenden Übergangsmetallkomplex-Verbindungen anionische Gegenionen anwesend, die den kationischen Übergangsmetall-Komplex neutralisieren. Zu diesen anionischen Gegenionen gehören insbesondere Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Sulfat, Chlorat, Perchlorat, die Halogenide wie Chlorid oder die Anionen von Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Oxalat, Benzoat oder Citrat. Beispiele für einsetzbare Übergangsmetallkomplex-Verbindungen sind [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-vinylphenyl)-methyl]-1,2-diamino-cyclohexan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-nitrophenyl)-methyl]-1,2-diamino-cyclohexan]-mangan-(III)-acetat, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methyl]-1,2-phenylendiamin]-mangan-(III)-acetat, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methyl]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methyl]-1,2-diaminoethan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-sulfonato-phenyl)-methyl]-1,2-diaminoethan]-mangan-(III)-chlorid, Mangan-oxalatokomplexe, Nitropentammin-cobalt(III)-chlorid, Nitritopentammin-cobalt(III)-chlorid, Hex-aminocobalt(III)-chlorid, Chloropentammin-cobalt(III)-chlorid sowie der Peroxo-Komplex [(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Co-O-O-Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>4</sub>.

**[0030]** Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Amylasen, Lipasen, Cutinasen, Pullulasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Oxidasen, Laccasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus lentus*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, *Pseudomonas cepacia* oder *Coprinus cinereus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,002 Gew.-% bis 4 Gew.-%, enthalten. Falls das erfindungsgemäße Mittel Protease enthält, weist es vorzugsweise eine proteolytische Aktivität im Bereich von etwa 100 PE/g bis etwa 10 000 PE/g, insbesondere 300 PE/g bis 8000 PE/g auf. Falls mehrere Enzyme in dem erfindungsgemäßen Mittel eingesetzt werden sollen, kann dies durch Einarbeitung der zwei oder mehreren separaten beziehungsweise in bekannter Weise separat konfektionierten Enzyme oder durch zwei oder mehrere gemeinsam in einem Granulat konfektionierte Enzyme durchgeführt werden.

**[0031]** Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von vorzugsweise nicht

über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

**[0032]** Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

**[0033]** Die Mittel können gewünschtenfalls einen üblichen Farbübertragungsinhibitor, diesen dann vorzugsweise in Mengen bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, enthalten, der in einer bevorzugten Ausgestaltung ausgewählt wird aus den Polymeren aus Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Vinylpyridin-N-Oxid oder den Copolymeren aus diesen. Brauchbar sind sowohl Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten von 15 000 g/mol bis 50 000 g/mol wie auch Polyvinylpyrrolidone mit höheren Molgewichten von beispielsweise bis zu über 1 000 000 g/mol, insbesondere von 1 500 000 g/mol bis 4 000 000 g/mol, N-Vinylimidazol/N-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Polyvinylloxazolidone, Copolymere auf Basis von Vinylmonomeren und Carbonsäureamiden, pyrrolidongruppenhaltige Polyester und Polyamide, gepfropfte Polyamidoamine und Polyethylenimine, Polyamin-N-Oxid-Polymere und Polyvinylalkohole. Eingesetzt werden können aber auch enzymatische Systeme, umfassend eine Peroxidase und Wasserstoffperoxid beziehungsweise eine in Wasser Wasserstoffperoxid-liefernde Substanz. Der Zusatz einer Mediatorverbindung für die Peroxidase, zum Beispiel eines Acetosyringons, eines Phenolderivats oder eines Phenotiazins oder Phenoxazins, ist in diesem Fall bevorzugt, wobei auch zusätzlich obengenannte polymere Farbübertragungsinhibitorwirkstoffe eingesetzt werden können. Polyvinylpyrrolidon weist vorzugsweise eine durchschnittliche Molmasse im Bereich von 10 000 g/mol bis 60 000 g/mol, insbesondere im Bereich von 25 000 g/mol bis 50 000 g/mol auf. Unter den Copolymeren sind solche aus Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol im Molverhältnis 5:1 bis 1:1 mit einer durchschnittlichen Molmasse im Bereich von 5 000 g/mol bis 50 000 g/mol, insbesondere 10 000 g/mol bis 20 000 g/mol bevorzugt. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung sind die Waschmittel allerdings frei von derartigen zusätzlichen Farbübertragungsinhibitoren.

**[0034]** Waschmittel können als optische Aufheller beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten, obgleich sie für den Einsatz als Colorwaschmittel vorzugsweise frei von optischen Aufhellern sind. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

**[0035]** Insbesondere beim Einsatz in maschinellen Verfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C<sub>18</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bisfettsäurealkylendiamiden. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikon, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt.

**[0036]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Mittel teilchenförmig und enthält neben dem erfindungswesentlichen Tensid Builder, insbesondere in einer Menge im Bereich von 1 Gew.-% bis 60 Gew.-%.

**[0037]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel flüssig und enthält bis zu 90 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 85 Gew.-%, bevorzugt 25 Gew.-% bis 75 Gew.-%, und besonders bevorzugt 35 Gew.-% bis 65 Gew.-% Wasser, wassermischbares Lösungsmittel oder eines Gemisches aus Wasser und wassermischbarem Lösungsmittel. Zu wassermischbaren Lösungsmitteln gehören beispielsweise einwertige Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diöle und Triöle mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol, Propylenglykol und Glycerin, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

**[0038]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt das erfindungsgemäße Mittel einzeldosierfertig portioniert in einer aus wasserlöslichem Material gebildeten Kammer vor; dann enthält das Mittel vorzugsweise weniger als 15 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 1 Gew.-% bis 12 Gew.-% Wasser. Eine Portion ist eine eigenständige Dosiereinheit mit mindestens einer Kammer, in der zu dosierendes Gut enthalten ist. Eine Kammer ist ein durch Wandungen (zum Beispiel durch eine Folie) abgegrenzter Raum, welcher auch ohne das zu dosierende Gut (gegebenenfalls unter Ver-

änderung seiner Form) existieren kann. Bei einer Oberflächenbeschichtung oder einer Schicht einer Oberflächenbeschichtung handelt es sich somit nicht um eine Wandung gemäß der vorliegenden Erfindung.

**[0039]** Dabei sind die Wandungen der Kammer aus einem wasserlöslichen Material. Die Wasserlöslichkeit des Materials kann mit Hilfe eines in einem quadratischen Rahmen (Kantenlänge auf der Innenseite: 20 mm) fixierten quadratischen Films des besagten Materials (Film:  $22 \times 22$  mm mit einer Dicke von  $76 \mu\text{m}$ ) nach dem folgenden Messprotokoll bestimmt werden. Besagter gerahmter Film wird in 800 ml auf  $20^\circ\text{C}$  temperiertes, destilliertes Wasser in einem 1 Liter Becherglas mit kreisförmiger Bodenfläche (Fa. Schott, Mainz, Becherglas 1000 ml, niedrige Form) eingetaucht, so dass die Fläche des eingespannten Films im rechten Winkel zur Bodenfläche des Becherglases angeordnet ist, die Oberkante des Rahmens 1 cm unter der Wasseroberfläche ist und die Unterkante des Rahmens parallel zur Bodenfläche des Becherglases derart ausgerichtet ist, dass die Unterkante des Rahmens entlang des Radius der Bodenfläche des Becherglases verläuft und die Mitte der Unterkante des Rahmens über der Mitte des Radius des Becherglasbodens angeordnet ist. Das Material löst sich unter Rühren (Rührgeschwindigkeit Magnetprüher 300 rpm, Rührstab: 5 cm lang) innerhalb von 600 Sekunden derart auf, dass mit dem bloßen Auge keine einzelnen festförmigen Partikel mehr sichtbar sind.

**[0040]** Die Wandungen der Kammern und damit die wasserlöslichen Umhüllungen der erfindungsgemäßen Waschmittel werden vorzugsweise durch ein wasserlösliches Folienmaterial gebildet. Solche wasserlöslichen Verpackungen können entweder durch Verfahren des vertikalen Formfüllversiegeln oder durch Warmformverfahren hergestellt werden.

**[0041]** Das Warmformverfahren schließt im Allgemeinen das Formen einer ersten Lage aus einem wasserlöslichen Folienmaterial zum Bilden von Ausbuchtungen zum Aufnehmen einer Zusammensetzung darin, Einfüllen der Zusammensetzung in die Ausbuchtungen, Bedecken der mit der Zusammensetzung gefüllten Ausbuchtungen mit einer zweiten Lage aus einem wasserlöslichen Folienmaterial und Versiegeln der ersten und zweiten Lagen miteinander zumindest um die Ausbuchtungen herum ein.

**[0042]** Das wasserlösliche Folienmaterial wird vorzugsweise ausgewählt aus Polymeren oder Polymergemischen. Die Umhüllung kann aus einer oder aus zwei oder mehr Lagen von wasserlöslichem Folienmaterial gebildet werden. Die wasserlöslichen Folienmaterialien der ersten Lage und der weiteren Lagen, falls vorhanden, können gleich oder unterschiedlich sein.

**[0043]** Es ist bevorzugt, dass die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthält; besonders bevorzugt besteht sie aus Polyvinylalkohol oder Polyvinylalkoholcopolymer.

**[0044]** Wasserlösliche Folien zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung basieren bevorzugt auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht im Bereich von  $10.000$  bis  $1.000.000 \text{ g mol}^{-1}$ , vorzugsweise von  $20.000$  bis  $500.000 \text{ g mol}^{-1}$ , besonders bevorzugt von  $30.000$  bis  $100.000 \text{ g mol}^{-1}$  und insbesondere von  $40.000$  bis  $80.000 \text{ g mol}^{-1}$  liegt.

**[0045]** Die Herstellung von Polyvinylalkohol geschieht üblicherweise durch Hydrolyse von Polyvinylacetat, da der direkte Syntheseweg nicht möglich ist. Ähnliches gilt für Polyvinylalkoholcopolymere, die aus entsprechend aus Polyvinylacetatcopolymeren hergestellt werden. Bevorzugt ist, wenn wenigstens eine Lage der wasserlöslichen Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad  $70$  bis  $100 \text{ Mol-\%}$ , vorzugsweise  $80$  bis  $90 \text{ Mol-\%}$ , besonders bevorzugt  $81$  bis  $89 \text{ Mol-\%}$  und insbesondere  $82$  bis  $88 \text{ Mol-\%}$  ausmacht.

**[0046]** Einem zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung geeigneten Folienmaterial können zusätzlich Polymere, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrol-sulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether, Polymilchsäure, und/oder Mischungen der vorstehenden Polymere, zugesetzt sein. Auch die Copolymerisation von solchen Polymeren zugrundeliegenden Monomeren, einzeln oder in Mischungen aus zweien oder mehreren, mit Vinylacetat ist möglich.

**[0047]** Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymere neben Vinylalkohol Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus; unter den Estern sind  $\text{C}_{1-4}$ -Alkylester oder -Hydroxyalkylester bevorzugt. Ebenso bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol als weitere Monomere ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren. Geeignete Dicarbonsäure sind beispielsweise Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure besonders bevorzugt ist.

**[0048]** Geeignete wasserlösliche Folien zum Einsatz in den Umhüllungen der wasserlöslichen Verpackungen gemäß der Erfindung sind Folien, die von der Firma MonoSol LLC beispielsweise unter der Bezeichnung M8630, C8400 oder M8900 vertrieben werden. Andere geeignete Folien umfassen Folien mit der Bezeichnung Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC oder Solublon® KL von der Aicello Chemical Europe GmbH oder die Folien VF-HP von Kuraray.

**[0049]** Die Wasch- oder Reinigungsmittelportion, umfassend das Wasch- oder Reinigungsmittel und die wasserlösliche Umhüllung, kann eine oder mehr Kammern aufweisen. Die wasserlöslichen Umhüllungen mit einer Kammer können eine im Wesentlichen formstabile kugel-, rotationsellipsoid-, würfel-, quader- oder kissenförmige Ausgestaltung mit einer kreisförmigen, elliptischen, quadratischen oder rechteckigen Grundform aufweisen. Das Mittel kann in einer oder mehreren Kammern, falls vorhanden, der wasserlöslichen Umhüllung enthalten sein.

**[0050]** In einer bevorzugten Ausführungsform weist die wasserlösliche Umhüllung zwei Kammern auf. In dieser Aus-

föhrungsform können beide Kammern jeweils eine feste Teilzusammensetzung oder jeweils eine flüssige Teilzusammensetzung enthalten, oder die erste Kammer enthält eine flüssige und die zweite Kammer eine feste Teilzusammensetzung.

**[0051]** Die Anteile der Mittel, die in den unterschiedlichen Kammern einer wasserlöslichen Umhüllung mit zwei oder mehr Kammern enthalten sind, können dieselbe Zusammensetzung aufweisen. Vorzugsweise weisen die Mittel in einer wasserlöslichen Umhüllung mit mindestens zwei Kammern jedoch Teilzusammensetzungen auf, die sich mindestens in einem Inhaltsstoff und/oder in dem Gehalt mindestens eines Inhaltsstoffes unterscheiden. Vorzugsweise weist eine Teilzusammensetzung solcher erfindungsgemäßer Mittel Enzym und/oder Bleichaktivator auf und eine getrennt davon vorliegende weitere Teilzusammensetzung weist peroxidisches Bleichmittel auf, wobei dann die erstgenannte Teilzusammensetzung insbesondere kein peroxidisches Bleichmittel und die zweitgenannte Teilzusammensetzung insbesondere kein Enzym und keinen Bleichaktivator aufweist.

**[0052]** Durch die portionsweise Verpackung in eine wasserlösliche Umhüllung wird der Anwender in die Lage versetzt, für eine Anwendung eine oder gewünschtenfalls mehrere, vorzugsweise eine, der Portionen in die Wasch- oder Geschirrspülmaschine, insbesondere in die Einspülkammer einer Waschmaschine, oder in ein Behältnis zur Durchführung eines manuellen Wasch- oder Reinigungsverfahrens zu geben. Derartige Portionspackungen erfüllen den Wunsch des Verbrauchers nach vereinfachter Dosierung. Nach Zugabe von Wasser löst sich das Umhüllungsmaterial auf, so dass die Inhaltsstoffe freigesetzt werden und in der Flotte ihre Wirkung entfalten können. Vorzugsweise wiegt eine wasserlöslich umhüllte Portion 10 g bis 35 g, insbesondere 12 g bis 28 g und besonders bevorzugt 12 g bis 15 g, wobei auf den in der Gewichtsangabe enthaltenen Anteil der wasserlöslichen Umhüllung 0,3 g bis 2,5 g, insbesondere 0,7 g bis 1,2 g entfallen.

**[0053]** Die Herstellung fester erfindungsgemäßer Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann auf bekannte Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Enzyme und eventuelle weitere thermisch empfindliche Inhaltsstoffe wie zum Beispiel Bleichmittel gegebenenfalls später separat zugesetzt werden. Zur Herstellung von Mitteln mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt.

**[0054]** Flüssige beziehungsweise pastöse erfindungsgemäße Mittel in Form von Wasser übliche Lösungsmittel enthaltenden Lösungen werden in der Regel durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

## Beispiele

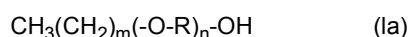
**[0055]** Die Waschleistung erfindungsgemäßer Tensidkombinationen wurde im Vergleich zu herkömmlichen Tensidmischungen in einer miniaturisierten Waschvorrichtung bestimmt. Dazu wurden wässrige Lösungen von je 1 g/l der in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Mischungen (die das in Klammern angegebene Gewichtsverhältnis der Einzeltenside aufwiesen) bei 30 °C zur Wäsche von mit standardisierten öligen Anschmutzungen versehenen Testgeweben aus Baumwolle eingesetzt und der Y-Wert nach Trocknen bestimmt. Es ergaben sich die ebenfalls in Tabelle 1 angegebenen Werte. Man beobachtet eine deutliche Überlegenheit der erfindungsgemäßen Tensidmischungen E1 und E2 im Vergleich zu anderen in kommerziellen Waschmitteln üblichen Tensidsystemen (V1 und V2) bestehend aus linearem Alkylbenzolsulfonat, C<sub>12/14</sub>-Ethersulfat sowie einem nichtionischen Tensid C<sub>12/18</sub>-7EO.

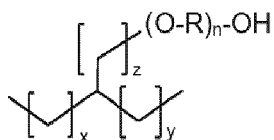
Tabelle 1

| Tensidmischung                                               | Y-Wert |
|--------------------------------------------------------------|--------|
| V1: FAEOS/C <sub>12/18</sub> -7EO (1:1)                      | 64     |
| V2: LAS/FAEOS/ C <sub>12/18</sub> -7EO (1:1:1)               | 65     |
| E1: Rhamnolipid + C <sub>12</sub> -Fettalkohol-3EO (25 : 75) | 67,5   |
| E2: Rhamnolipid + C <sub>14</sub> -Fettalkohol-4EO (12 : 88) | 68,2   |

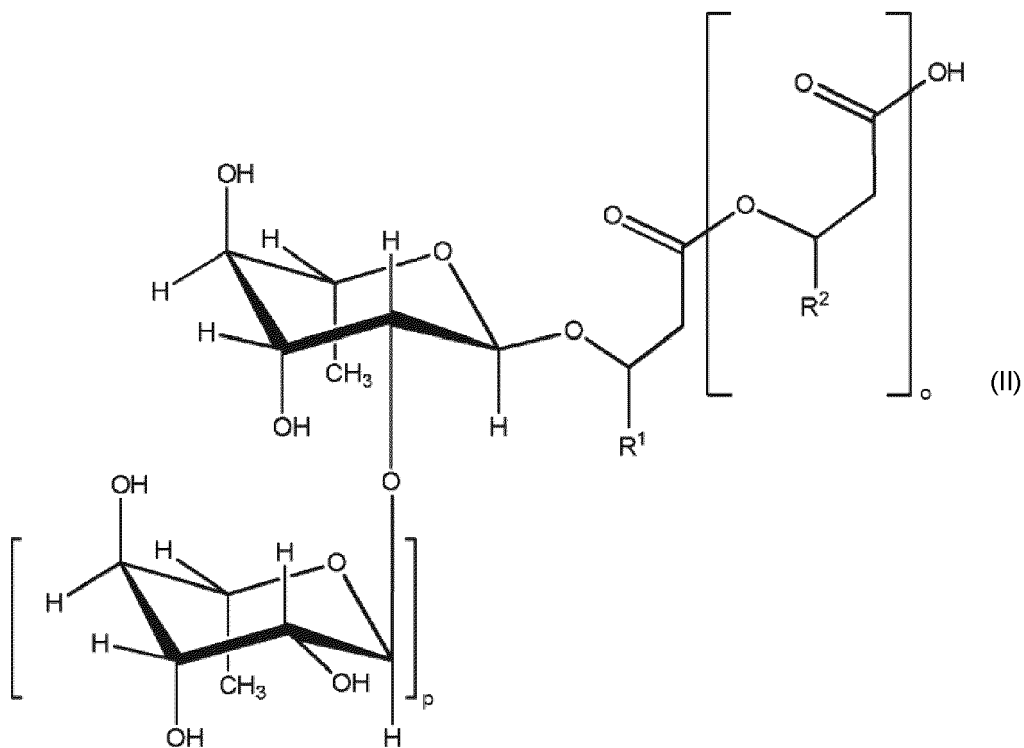
## Patentansprüche

1. Tensidkombination aus einem Alkylpolyglykolether der allgemeinen Formel (Ia) oder (Ib) mit einem Rhamnolipid der allgemeinen Formel (II) oder dessen Salz,



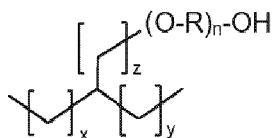
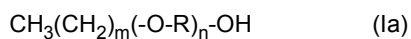


(lb)

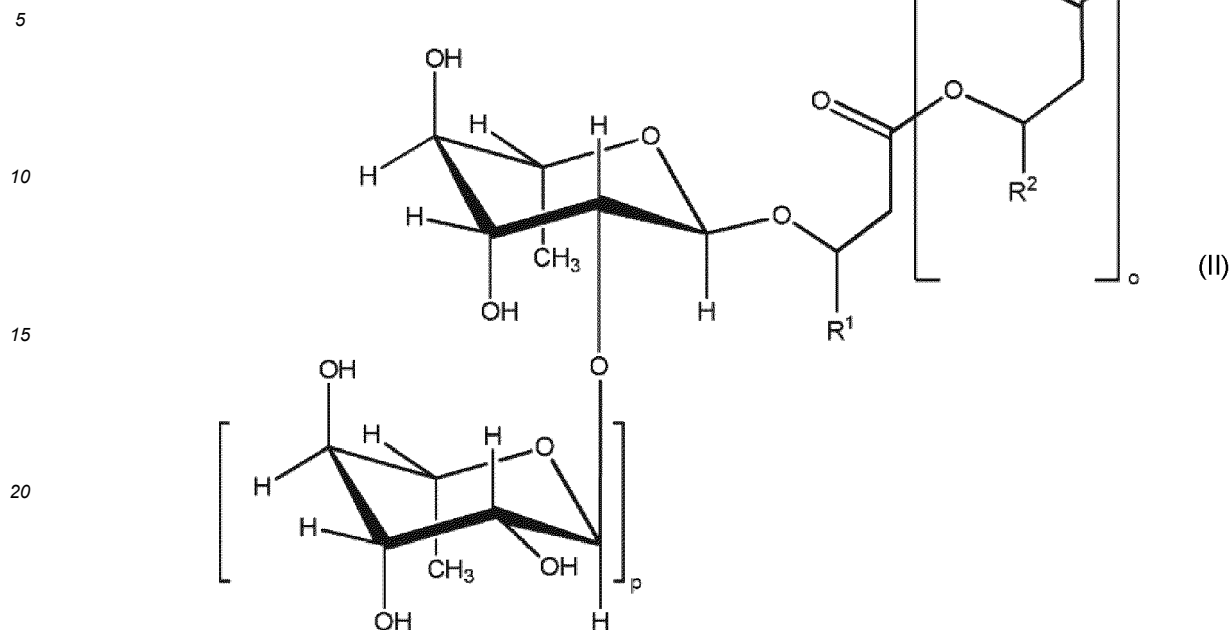


in denen R für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere 2 C-Atomen steht, m für eine Zahl von 9 bis 15 steht, x und y unabhängig voneinander für Zahlen von 0 bis 12 stehen, z für eine Zahl von 1 bis 4 steht, wobei die Summe  $x + y + z$  im Bereich von 10 bis 16 liegt, n für eine Zahl von 1 bis 5 steht, o für 2, 1 oder 0 steht, p für 0 oder 1 steht, und  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene organische Reste mit 2 bis 24, insbesondere 5 bis 13 Kohlenstoffatomen, stehen.

2. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend eine Tensidkombination aus einem Alkylpolyglykolether der allgemeinen Formel (Ia) oder (Ib) mit einem Rhamnolipid der allgemeinen Formel (II) oder dessen Salz,

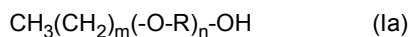


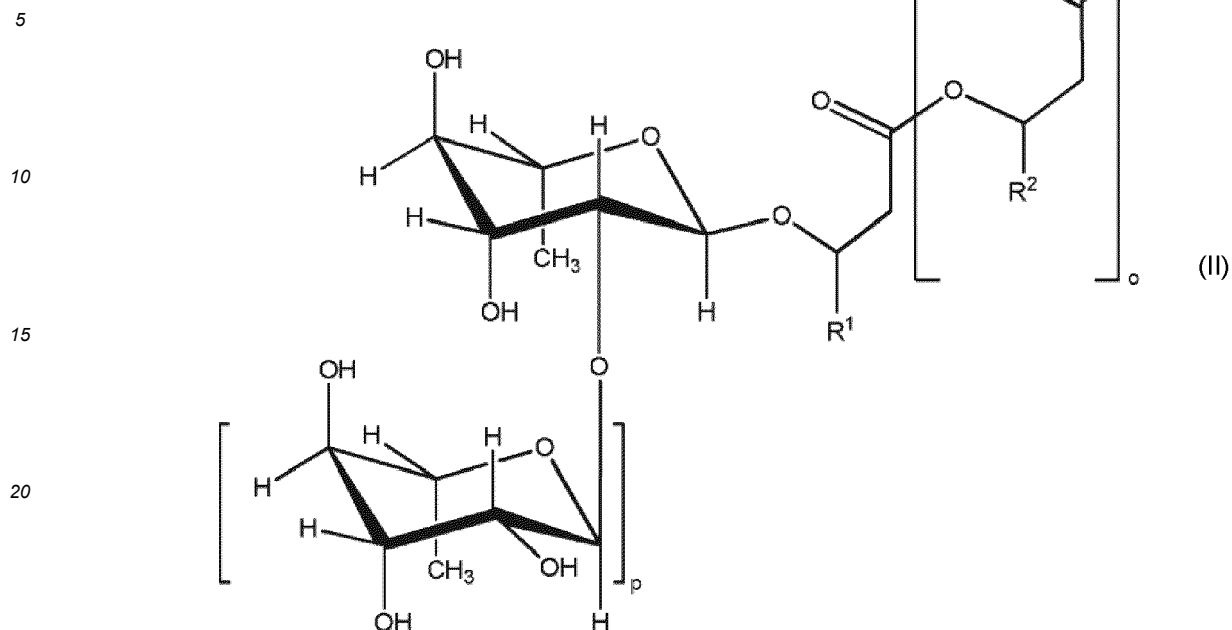
(Ib)



in denen R für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere 2 C-Atomen steht, m für eine Zahl von 9 bis 15 steht, x und y unabhängig voneinander für Zahlen von 0 bis 12 stehen, z für eine Zahl von 1 bis 4 steht, wobei die Summe  $x + y + z$  im Bereich von 10 bis 16 liegt, n für eine Zahl von 1 bis 5 steht, o für 2, 1 oder 0 steht, p für 0 oder 1 steht, und  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene organische Reste mit 2 bis 24, insbesondere 5 bis 13 Kohlenstoffatomen, stehen.

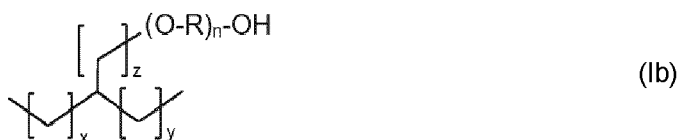
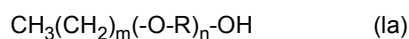
3. Mittel nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% der Tensidkombination enthält.
4. Mittel nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zusätzlich bis zu 30 Gew.-% weiteres Tensid enthält.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es teilchenförmig ist und Builder, insbesondere in einer Menge im Bereich von 1 Gew.-% bis 60 Gew.-%, enthält, oder dass es flüssig ist und bis zu 90 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 85 Gew.-% Wasser, wassermischbares Lösungsmittel oder eines Gemisches aus Wasser und wassermischbarem Lösungsmittel enthält.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einzeldosierfertig portioniert in einer aus wasserlöslichem Material gebildeten Kammer vorliegt und weniger als 15 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 1 Gew.-% bis 12 Gew.-% Wasser enthält.
7. Verwendung einer Tensidkombination aus einem Alkylpolyglykolether der allgemeinen Formel (Ia) oder (Ib) mit einem Rhamnolipid der allgemeinen Formel (II) oder dessen Salz,

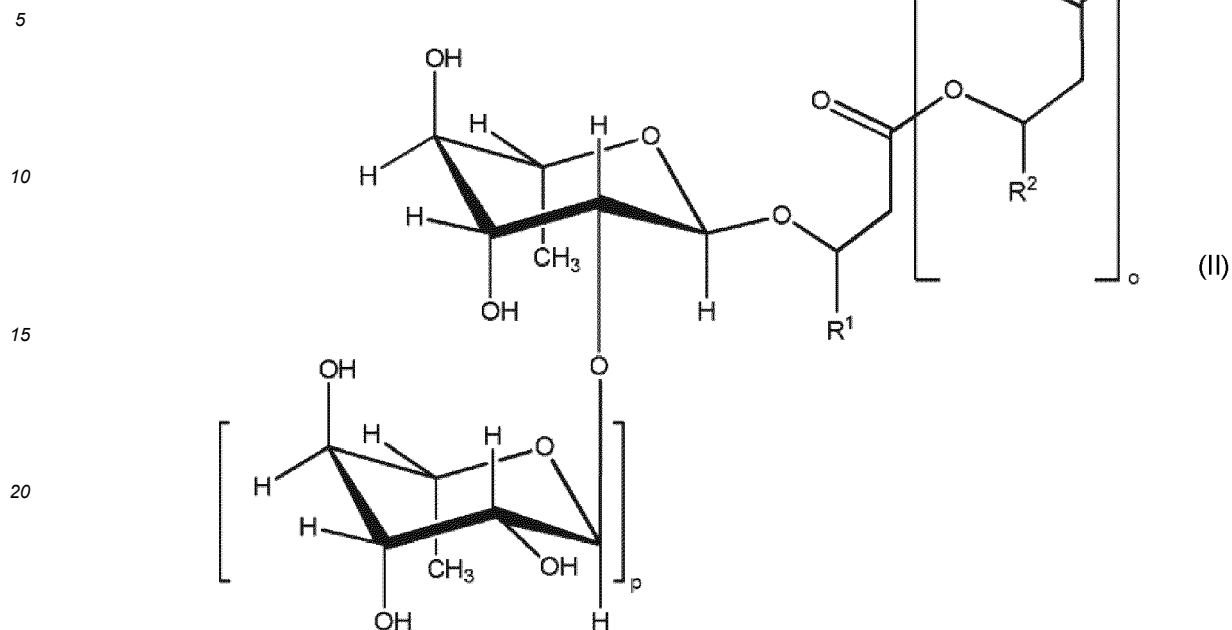




in denen R für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere 2 C-Atomen steht, m für eine Zahl von 9 bis 15 steht, x und y unabhängig voneinander für Zahlen von 0 bis 12 stehen, z für eine Zahl von 1 bis 4 steht, wobei die Summe  $x + y + z$  im Bereich von 10 bis 16 liegt, n für eine Zahl von 1 bis 5 steht, o für 2, 1 oder 0 steht, p für 0 oder 1 steht, und  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene organische Reste mit 2 bis 24, insbesondere 5 bis 13 Kohlenstoffatomen, stehen, zur Erhöhung der Leistung von Wasch- oder Reinigungsmitteln beim Waschen von Wäsche oder der Reinigung harter Oberflächen.

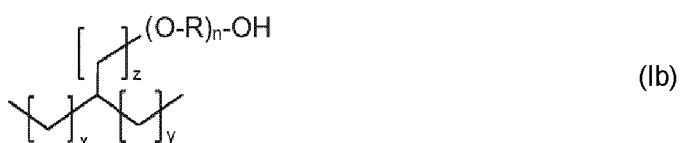
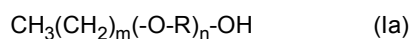
8. Verwendung einer Tensidkombination aus einem Alkylpolyglykolether der allgemeinen Formel (Ia) oder (Ib) mit einem Rhamnolipid der allgemeinen Formel (II) oder dessen Salz,

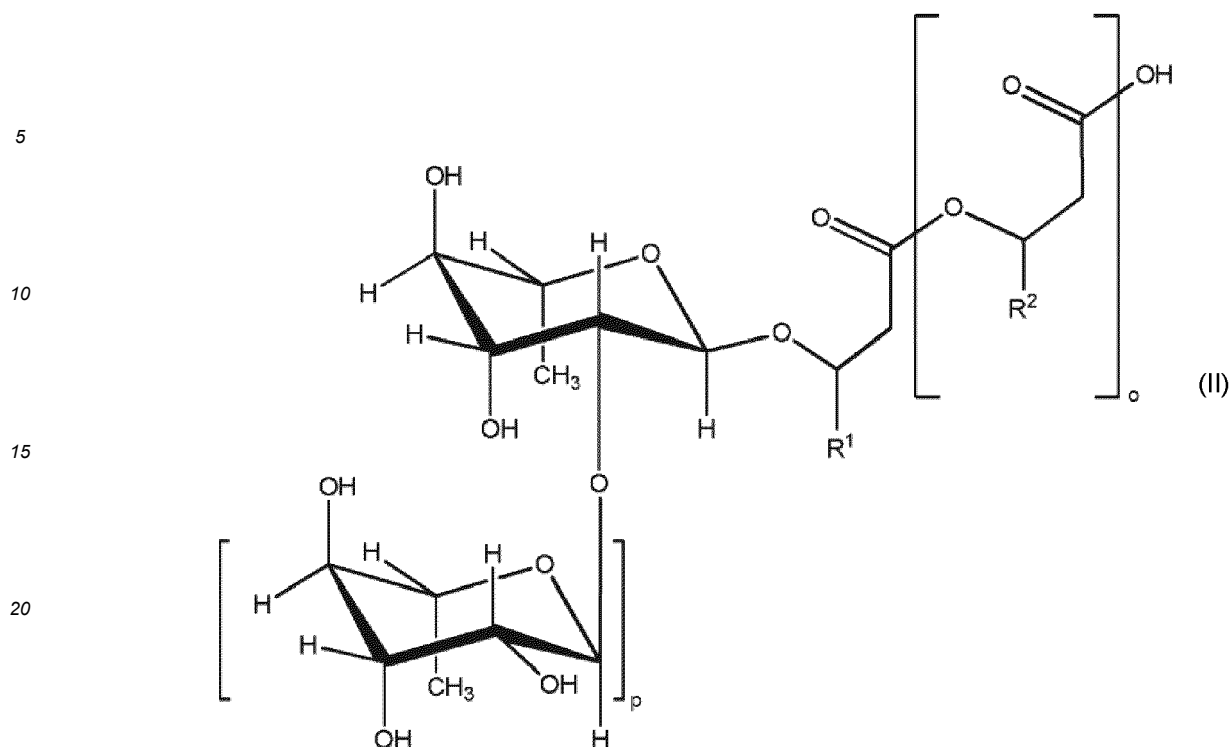




in denen R für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere 2 C-Atomen steht, m für eine Zahl von 9 bis 15 steht, x und y unabhängig voneinander für Zahlen von 0 bis 12 stehen, z für eine Zahl von 1 bis 4 steht, wobei die Summe  $x + y + z$  im Bereich von 10 bis 16 liegt, n für eine Zahl von 1 bis 5 steht, o für 2, 1 oder 0 steht, p für 0 oder 1 steht, und  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene organische Reste mit 2 bis 24, insbesondere 5 bis 13 Kohlenstoffatomen, stehen, zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln.

9. Verfahren zum Waschen von Wäsche oder zur Reinigung harter Oberflächen, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine Tensidkombination aus einem Alkylpolyglykolether der allgemeinen Formel (Ia) oder (Ib) mit einem Rhamnolipid der allgemeinen Formel (II) oder dessen Salz,





in denen R für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere 2 C-Atomen steht, m für eine Zahl von 9 bis 15 steht, x und y unabhängig voneinander für Zahlen von 0 bis 12 stehen, z für eine Zahl von 1 bis 4 steht, wobei die Summe  $x + y + z$  im Bereich von 10 bis 16 liegt, n für eine Zahl von 1 bis 5 steht, o für 2, 1 oder 0 steht, p für 0 oder 1 steht, und  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für gleiche oder verschiedene organische Reste mit 2 bis 24, insbesondere 5 bis 13 Kohlenstoffatomen, stehen, oder ein Mittel, dass sie enthält, einsetzt und es bei Temperaturen bis höchstens 30 °C durchführt.

10. Tensidkombination nach Anspruch 1, Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 6, Verwendung nach Anspruch 7 oder 8, oder Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis von Alkylpolyglykolether zu Rhamnolipid im Bereich von 50 : 50 bis 99 : 1, insbesondere von 70 : 30 bis 95 : 5 liegt; und/oder dass in der allgemeinen Formel (Ia) m eine Zahl im Bereich von 11 bis 15 und/oder n eine Zahl im Bereich von 2 bis 4 ist; und/oder dass die Salze der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) solche sind, bei denen das Carboxyl-H-Atom durch ein Alkalimetallkationen oder die Gruppierung  $N^+R^3R^4R^5R^6$ , in der  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 6 C-Atomen stehen, ersetzt ist und die Carbonsäuregruppe als Carboxylat-Anion vorliegt.



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 22 21 1350

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                 |                                                      |                                                |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                             | Betrifft Anspruch                                    | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)             |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | EP 0 499 434 B1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL])<br>19. Juli 1995 (1995-07-19)                                                                                             | 1-5, 7, 8, 10                                        | INV.<br>C11D1/66<br>C11D1/72                   |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | * Ansprüche 1-4, 14, 15, 17-20; Beispiele 1, 3, 4, 11, 12; Tabellen 1, 3, 5, 12 *<br>& US 5 417 879 A (HALL PETER J [NL] ET AL)<br>23. Mai 1995 (1995-05-23)<br>-----           | 1-10                                                 | C11D1/825<br>C11D1/83<br>C11D1/06<br>C11D17/04 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | US 2004/152613 A1 (DEVELTER DIRK [BE] ET AL) 5. August 2004 (2004-08-05)<br>* Absätze [0003], [0007], [0012], [0060] - [0068]; Beispiele Vergleich A-C; Tabellen 1-3 *<br>----- | 1-5, 7-10                                            |                                                |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | EP 2 410 039 A1 (UNILEVER PLC [GB])<br>25. Januar 2012 (2012-01-25)                                                                                                             | 1-10                                                 |                                                |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | * Absätze [0003] - [0011], [0016], [0031], [0035]; Beispiele; Tabelle 1 *<br>-----                                                                                              | 1-10                                                 |                                                |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | EP 3 234 085 B1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE])<br>6. Februar 2019 (2019-02-06)<br>* Absätze [0048], [0059] - [0063]; Ansprüche 1, 6; Beispiel E5; Tabellen 1, 4 *<br>-----          | 1-10                                                 | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)<br><br>C11D    |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                 |                                                      |                                                |
| Recherchenort<br><b>Den Haag</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                 | Abschlußdatum der Recherche<br><b>21. April 2023</b> | Prüfer<br><b>Loiselet-Taisne, S</b>            |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur<br>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                                                                                                                                                                 |                                                      |                                                |

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

EP 22 21 1350

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

21-04-2023

|    | Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |    | Datum der<br>Veröffentlichung |       | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |  | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----|----------------------------------------------------|----|-------------------------------|-------|-----------------------------------|--|-------------------------------|
| 10 |                                                    |    |                               |       |                                   |  |                               |
|    | EP 0499434                                         | B1 | 19-07-1995                    | CA    | 2060698 A1                        |  | 13-08-1992                    |
|    |                                                    |    |                               | DE    | 69203473 T2                       |  | 11-01-1996                    |
| 15 |                                                    |    |                               | EP    | 0499434 A1                        |  | 19-08-1992                    |
|    |                                                    |    |                               | ES    | 2075608 T3                        |  | 01-10-1995                    |
|    |                                                    |    |                               | JP    | H0559394 A                        |  | 09-03-1993                    |
|    | -----                                              |    |                               |       |                                   |  |                               |
|    | US 2004152613                                      | A1 | 05-08-2004                    | AT    | 328989 T                          |  | 15-06-2006                    |
| 20 |                                                    |    |                               | DE    | 60305861 T2                       |  | 04-01-2007                    |
|    |                                                    |    |                               | DK    | 1445302 T3                        |  | 09-10-2006                    |
|    |                                                    |    |                               | EP    | 1445302 A1                        |  | 11-08-2004                    |
|    |                                                    |    |                               | ES    | 2266767 T3                        |  | 01-03-2007                    |
|    |                                                    |    |                               | PT    | 1445302 E                         |  | 31-10-2006                    |
|    |                                                    |    |                               | US    | 2004152613 A1                     |  | 05-08-2004                    |
| 25 | -----                                              |    |                               |       |                                   |  |                               |
|    | EP 2410039                                         | A1 | 25-01-2012                    | KEINE |                                   |  |                               |
|    | -----                                              |    |                               |       |                                   |  |                               |
|    | EP 3234085                                         | B1 | 06-02-2019                    | DE    | 102014225789 A1                   |  | 16-06-2016                    |
|    |                                                    |    |                               | EP    | 3234085 A1                        |  | 25-10-2017                    |
| 30 |                                                    |    |                               | WO    | 2016096478 A1                     |  | 23-06-2016                    |
|    | -----                                              |    |                               |       |                                   |  |                               |
| 35 |                                                    |    |                               |       |                                   |  |                               |
| 40 |                                                    |    |                               |       |                                   |  |                               |
| 45 |                                                    |    |                               |       |                                   |  |                               |
| 50 |                                                    |    |                               |       |                                   |  |                               |
| 55 |                                                    |    |                               |       |                                   |  |                               |

EPO FORM P0461

EPO FORM P0461

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

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

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

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- EP 0499434 B1 **[0005]**
- EP 1445302 B1 **[0005]**
- WO 2012010405 A1 **[0005]**
- EP 0605308 A1 **[0005]**
- WO 2012010406 A1 **[0005]**
- WO 2012010407 A1 **[0005]**
- EP 2410049 A1 **[0005]**
- EP 2787065 A1 **[0005]**
- EP 2786743 A1 **[0005]**
- WO 2016096478 A1 **[0005]**