



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 27 009 T2 2006.03.09**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 002 031 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 27 009.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IB98/01103**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 930 978.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/005244**

(86) PCT-Anmeldetag: **20.07.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **04.02.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.05.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **13.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.03.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C11D 1/22 (2006.01)**
C07C 309/31 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

53321 P 21.07.1997 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, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,
LU, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**SCHEIBEL, John, Jeffrey, Loveland, US; CRIPE,
Anthony, Thomas, Loveland, US; KOTT, Lee,
Kevin, Cincinnati, US; CONNOR, Stedman, Daniel,
Cincinnati, US; VINSON, Kyle, Phillip, Fairfield, US**

(54) Bezeichnung: **VERBESSERTE ALKYLARYLSULFONATTENSIDE**

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 eingelegt, 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 verbesserte Wasch- und Reinigungsmittel, die bestimmte Typen von Alkylarylsulfonattensiden enthalten. Die chemischen Zusammensetzungen dieser Alkylarylsulfonate unterscheiden sich sowohl von den stark verzweigten, biologisch schwer abbaubaren oder „harten“ Alkylbenzolsulfonaten, die noch immer in einigen Ländern im Handel sind, als auch von den so genannten linearen Alkylbenzolsulfonaten, die sie in den meisten Ländern ersetzt haben, einschließlich die erst kürzlich eingeführten so genannten „hohen 2-Phenyl-Typen“. Darüber hinaus wurden die ausgewählten Tenside durch die Kombination mit bestimmten Waschmittelzusätzen in neue Waschmittelzusammensetzungen formuliert. Die Zusammensetzungen eignen sich für die Reinigung einer Vielzahl von Substraten.

Hintergrund der Erfindung

[0002] In der Vergangenheit wurden in Waschmitteln stark verzweigte Alkylbenzolsulfonattenside z. B. auf der Basis eines Tetrapropylens (bekannt unter der Bezeichnung „ABS“) verwendet. Es stellte sich jedoch heraus, dass diese Tenside nur schwer biologisch abbaubar sind. Es folgte eine lange Zeit, in der die Herstellungsprozesse für Alkylbenzolsulfonate verbessert wurden, um sie so linear wie nur möglich zu machen („LAS“). Der überwiegende Teil eines großen Fachgebiets der Herstellung von linearen Alkylbenzolsulfonattensiden ist auf dieses Ziel ausgerichtet. Alle relevanten Prozesse zur kommerziellen Massenherstellung von Alkylbenzolsulfonaten, die heutzutage Anwendung finden, konzentrieren sich auf lineare Alkylbenzolsulfonate. Allerdings sind lineare Alkylbenzolsulfonate auch mit Einschränkungen verbunden; so wären sie beispielsweise erstrebenswerter, wenn ihre Reinigungseigenschaften für hartes Wasser und/oder kaltes Wasser verbessert wären. Daher kann es häufig vorkommen, dass sie keine guten Reinigungsergebnisse liefern, z. B. wenn sie mit Nichtphosphat-Aufbaustoffen formuliert und/oder in Gebieten mit hoher Wasserhärte eingesetzt werden.

[0003] Aufgrund der Einschränkungen der Alkylbenzolsulfonate mussten Reinigungsformulierungen für den Endverbraucher oftmals einen höheren Anteil an Cotensiden, Aufbaustoffen und anderen Additiven enthalten als bei einem besseren Alkylbenzolsulfonat erforderlich gewesen wäre.

[0004] Dementsprechend wäre es äußerst wünschenswert, die Waschmittelformulierungen zu vereinfachen und dem Kunden sowohl eine bessere Leistung als auch mehr Wert zu bieten. Darüber hinaus könnten angesichts der enormen Mengen von Alkylbenzolsulfonattensiden und Waschmittelformulierungen, die weltweit verwendet werden, selbst bescheidene Verbesserungen der Leistung des Alkylbenzolsulfonat-Basiswaschmittels große Auswirkungen haben.

[0005] Für ein besseres Verständnis der Herstellung und Verwendung von sulfonierten alkyliaromatischen Waschmitteln gilt es zu bedenken, dass hierbei viele verschiedene Stadien zu durchlaufen sind, einschließlich (a) die frühe Herstellung von stark verzweigten, biologisch schwer abbaubaren LAS (ABS); (b) die Entwicklung von Prozessen wie des HF- oder AlCl_3 -katalysierten Prozesses (Hinweis: Jeder Prozess liefert eine andere Zusammensetzung, z. B. ergibt HF/Olefin ein niedrigeres 2-Phenyl oder das klassische AlCl_3 /Chlorparaffin normalerweise Nebenprodukte, die, obwohl sie vielleicht der Löslichkeit zuträglich sind, im Hinblick auf die biologische Abbaubarkeit unerwünscht sind.); (c) die Marktverschiebung hin zu LAS, bei denen ein sehr hoher Anteil des Alkyls linear ist; (d) Verbesserungen, einschließlich so genanntes „hohes 2-Phenyl“ oder DETAL-Prozesse (nicht wirklich „hohes“ 2-Phenyl wegen Problemen mit der Löslichkeit, wenn das Hydrophob zu linear ist); und (e) seit kurzer Zeit ein besseres Verständnis des biologischen Abbaus.

[0006] Das Fachgebiet der Alkylbenzolsulfonatwaschmittel verfügt über zahllose Referenzen, die sich sowohl für als auch gegen fast jeden Aspekt dieser Zusammensetzungen aussprechen. So stellt sich beispielsweise ein Teil des Fachgebiets gegen hohe 2-Phenyl-LAS, während der andere Teil genau die entgegengesetzte Ansicht vertritt. Zudem existieren zahlreiche irrige Annahmen und falsche technische Vorstellungen über den Funktionsmechanismus der LAS unter Gebrauchsbedingungen, insbesondere im Bereich der Härtetoleranz. Der Großteil dieser Referenzen wertet den gesamten Fachbereich ab und macht es schwer, ohne eine Vielzahl wiederholter Experimente die nützlichen von den nutzlosen Lehren zu unterscheiden. Um den Stand der Technik besser verstehen zu können, sollte berücksichtigt werden, dass man sich nicht nur im Unklaren darüber war, welchen Weg man einschlagen sollte, um die ungelösten Probleme linearer LAS zu lösen, sondern dass auch eine Reihe von falschen Vorstellungen nicht nur im Verständnis des biologischen Abbaus, sondern auch hinsichtlich der grundlegenden Funktionsmechanismen LAS bei Härte existierten. Der Literatur und der allgemeinen Praxis zufolge sind Tenside mit Alkali- oder Erdalkalisalzen, die relativ unlöslich sind (ihre Na- oder

Ca-Salze besitzen eine relativ hohe Krafft-Temperatur), weniger wünschenswert als Tenside mit Alkali- oder Erdalkalisalzen, die über eine relativ höhere Löslichkeit verfügen (Na- oder Ca-Salze mit einer niedrigeren Krafft-Temperatur). Laut Literatur sollen LAS-Mischungen in Anwesenheit von freier Ca- oder Mg-Härte präzipitieren. Es ist auch bekannt, dass die 2- oder 3-Phenyl- oder „terminalen“ LAS-Isomere höhere Krafft-Temperaturen besitzen als beispielsweise „innere“ 5- oder 6-Phenyl-Isomere. Aus diesem Grund würde man erwarten, dass die Änderung einer LAS-Zusammensetzung, um den Gehalt an 2- und 3-Phenyl-Isomeren zu erhöhen, die Härtetoleranz und die Löslichkeit reduzieren würde: das wäre nicht so gut. Andererseits weiß man auch, dass mit eingebauten Bedingungen, unter denen sowohl die 2- und 3-Phenyl- als auch die inneren Phenyl-Isomere bei gleicher Kettenlänge löslich sein können, die 2- und 3-Phenyl-Isomere oberflächenaktiver sind. Aus diesem Grund würde man erwarten, dass die Änderung einer LAS-Zusammensetzung, um den Gehalt an 2- und 3-Phenyl-Isomeren zu erhöhen, die Reinigungsleistung unter Umständen verbessert. Allerdings bleiben die ungelösten Probleme mit der Löslichkeit, der Härtetoleranz und der Leistung bei niedriger Temperatur weiterhin bestehen.

Hintergrund Technik

[0007] US 5,026,933; US 4,990,718; US 4,301,316; US 4,301,317; US 4,855,527; US 4,870,038; US 2,477,382; EP 466,558, 1/15/92; EP 469,940, 2/5/92; FR 2,697,246, 4/29/94; SU 793,972, 1/7/81; US 2,564,072; US 3,196,174; US 3,238,249; US 3,355,484; US 3,442,964; US 3,492,364; US 4,959,491; WO 88/07030, 9/25/90; US 4,962,256, US 5,196,624; US 5,196,625; EP 364,012 B, 2/15/90; US 3,312,745; US 3,341,614; US 3,442,965; US 3,674,885; US 4,447,664; US 4,533,651; US 4,587,374; US 4,996,386; US 5,210,060; US 5,510,306; WO 9/17961, 7/6/9; WO 9/18084; US 5,510,306; US 5,087,788; 4,301,316; 4,301,317; 4,855,527; 4,870,038; 5,026,933; 5,625,105 und 4,973,788 sind für den Hintergrund der Erfindung nützlich. Die Herstellung von Alkylbenzolsulfonattensiden wurde kürzlich rezensiert. Siehe Band 56 "Surfactant Science"-Reihe, Marcel Dekker, New York, 1996, einschließlich insbesondere Kapitel 2 mit dem Titel "Alkylarylsulfonates: History, Manufacture, Analysis and Environmental Properties". Seiten 39–108, welches 297 Literaturzitate beinhaltet.

Zusammenfassung der Erfindung

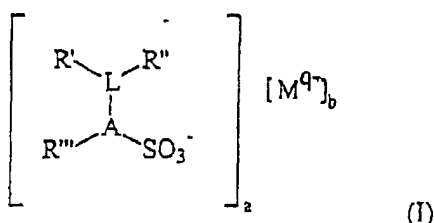
[0008] Ein Aspekt hierin ist es, verbesserte Detergenzzusammensetzungen vorzusehen, welche bestimmte sulfonierte Alkylbenzole enthalten. Gemäß einem anderen Aspekt sollen verbesserte Tenside und Tensidmischungen, welche diese enthalten, vorgesehen werden. Diese und weitere Aspekte der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung.

[0009] Die vorliegende Erfindung besitzt zahlreiche Vorteile zusätzlich zu denen, dass sie einen oder mehrere der oben genannten Aspekte zufrieden stellt, einschließlich, ohne darauf beschränkt zu sein: ausgezeichnete Kaltwasserlöslichkeit, beispielsweise für die Kaltwasserwäsche; ausgezeichnete Härtetoleranz; und hervorragende Waschkraft, insbesondere unter Niedrigtemperatur-Waschbedingungen. Weiterhin ist zu erwarten, dass die Erfindung eine verringerte Ansammlung alter Textilweichmacherrückstände aus zu waschenden Textilien sowie eine verbesserte Entfernung von Lipid- oder Fettverschmutzungen aus Textilien ergibt. Vorteile sind ebenfalls zu erwarten bei Nichtwäsche-Reinigungsanwendungen, wie Geschirrrreinigung. Die Entwicklung bietet wesentliche zu erwartende Vorteile hinsichtlich der Leichtigkeit der Herstellung von relativ hohen 2-Phenylsulfonatzusammensetzungen, ebenfalls Verbesserungen bei der Leichtigkeit bei der Herstellung und der Qualität der resultierenden Detergenzformulierungen; sowie attraktive ökonomische Vorteile.

[0010] Die vorliegende Erfindung basiert auf einer unerwarteten Entdeckung, dass im Mittelbereich zwischen den alten, hochverzweigten, nichtbioabbaubaren Alkylbenzolsulfonaten und den neuen linearen Typen bestimmte Alkylbenzolsulfonate existieren, welche sowohl leistungsfähiger sind als die Letzteren als auch besser bioabbaubar als die Ersteren.

[0011] Die neuen Alkylbenzolsulfonate sind ohne Weiteres aus mehreren Hundert bekannten Alkylbenzolsulfonatherstellungsprozessen erhältlich. So ermöglicht zum Beispiel die Verwendung bestimmter dealuminierter Mordenite ihre bequeme Herstellung.

[0012] Entsprechend einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein neuartiges Tensidsystem bereitgestellt. Dieses neuartige Tensidsystem umfasst mindestens zwei Isomere des Alkylarylsulfonattensids der Formel:



worin:

L ein acyclisches aliphatisches Hydrocarbyl mit insgesamt 6 bis 18 Kohlenstoffatomen ist;

M ein Kation oder eine Kationmischung darstellt und q die Valenz davon ist;

a und b Zahlen sind, welche derartig ausgewählt sind, dass das Alkylarylsulfonattensid elektroneutral ist;

R' ausgewählt ist aus H und Alkyl C₁- bis C₃-Alkyl;

R'' ausgewählt ist aus H und C₁- bis C₃-Alkyl;

R''' ausgewählt ist aus H und C₁- bis C₃-Alkyl; sowohl R' als auch R'' an L nichtterminal gebunden sind und mindestens eines von R' und R'' C₁- bis C₃-Alkyl ist; und

A Aryl ist; und

worin:

das Alkylarylsulfonattensidsystem zwei oder mehr Isomere bezüglich der Bindungspositionen von R', R'' und A an L umfasst;

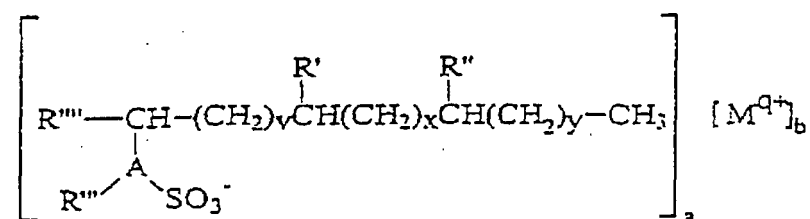
in mindestens 60% der Zusammensetzung A an L in der Position gebunden ist, welche ausgewählt ist aus den Positionen alpha- und beta- zu einem der beiden terminalen Kohlenstoffatome von L; und

worin das Alkylarylsulfonattensidsystem weiterhin beide der folgenden Eigenschaften erfüllt:

Das Alkylarylsulfonattensidsystem weist ein Verhältnis von nichtquaternären zu quaternären Kohlenstoffatomen in L von mindestens 10 : 1 (vorzugsweise mindestens etwa 20 : 1, bevorzugter mindestens 100 : 1) bezogen auf das Gewicht auf, wenn quaternäre Kohlenstoffatome vorliegen; und es liegt nicht mehr als 40 Gew.-% Verlust, gemessen durch den Härtetoleranztest, vor.

[0013] Entsprechend einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine neuartige Tensidzusammensetzung bereitgestellt. Diese neuartige Tensidzusammensetzung umfasst:

mindestens zwei Isomere, welche exklusiv zu den ortho-, meta-, para- und Stereoisomeren eines Alkylarylsulfonattensids gehören der Formel:



worin M ein Kation darstellt, q die Valenz des Kations ist, a und b Zahlen darstellen, welche derartig ausgewählt sind, dass die Zusammensetzung elektroneutral ist; A Aryl ist; R''' ausgewählt ist aus H und C₁- bis C₃-Alkyl; R' ausgewählt ist aus Wasserstoff und C₁- bis C₃-Alkyl; R'' ausgewählt ist aus Wasserstoff und C₁- bis C₃-Alkyl; und R''' ausgewählt ist aus Wasserstoff und C₁- bis C₄-Alkyl; v eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist; x eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist; y eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist;

worin:

die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome, welche an A gebunden ist, geringer als 20 ist (vorzugsweise ca. 9 bis ca. 18; bevorzugter ca. 10 bis ca. 14); das Alkylarylsulfonattensidsystem zwei oder mehr Isomere im Hinblick auf die Bindungspositionen von R', R'' und A an die Einheit R'''-C(-)H(CH₂)_vC(-)H(CH₂)_xC(-)H(CH₂)_y-CH₃ dieser Formel umfasst;

mindestens eines von R' and R'' C₁- bis C₃-Alkyl ist; wenn R''' C₁- ist, die Summe von v + x + y mindestens 1 ist; und wenn R''' H ist, die Summe von v + x + y mindestens 2 ist;

und in mindestens ca. 60% der Zusammensetzung A gebunden ist an die Einheit R'''-C(-)H(CH₂)_vC(-)H(CH₂)_xC(-)H(CH₂)_y-CH₃ in der Position, welche ausgewählt ist aus den Positionen alpha- und beta- zu einem der beiden terminalen Kohlenstoffatome davon;

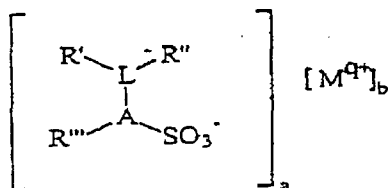
worin das Alkylarylsulfonattensidsystem weiterhin beide der folgenden Eigenschaften erfüllt:

Das Alkylarylsulfonattensidsystem weist ein Verhältnis von nichtquaternären zu quaternären Kohlenstoffatomen in der Einheit R'''-C(-)H(CH₂)_vC(-)H(CH₂)_xC(-)H(CH₂)_y-CH₃ von mindestens 10 : 1 bezogen auf das Gewicht auf, wenn quaternäre Kohlenstoffatome vorliegen; und

es liegt nicht mehr als 40 Gew.-% Verlust, gemessen durch den Härtetoleranztest, vor.

[0014] Entsprechend einem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine neuartige Tensidzusammensetzung bereitgestellt. Diese neuartige Tensidzusammensetzung umfasst:

a) 0,01 Gew.-% bis 99,99 Gew.-% eines Alkylarylsulfonattensidsystems, umfassend mindestens zwei Isomere des Alkylarylsulfonattensids der Formel:



worin:

L ein acyclisches aliphatisches Hydrocarbyl mit insgesamt 6 bis 18 Kohlenstoffatomen ist;

M ein Kation oder eine Kationmischung darstellt und q die Valenz davon ist;

a und b Zahlen sind, welche derartig ausgewählt sind, dass die Zusammensetzung elektroneutral ist;

R' ausgewählt ist aus H und C₁- bis C₃-Alkyl;

R'' ausgewählt ist aus H und C₁- bis C₃-Alkyl;

R''' ausgewählt ist aus H und C₁- bis C₃-Alkyl; sowohl R' als auch R'' an L nichtterminal gebunden sind und mindestens eines von R' und R'' C₁- bis C₃-Alkyl ist; und

A Aryl ist; und

worin:

das Alkylarylsulfonattensidsystem zwei oder mehr Isomere bezüglich der Bindungspositionen von R', R'' und A an L umfasst;

in mindestens 60% der Zusammensetzung A an L in der Position gebunden ist, welche ausgewählt ist aus den Positionen alpha- und beta- zu einem der beiden terminalen Kohlenstoffatome davon; und

worin das Alkylarylsulfonattensidsystem weiterhin beide der folgenden Eigenschaften erfüllt:

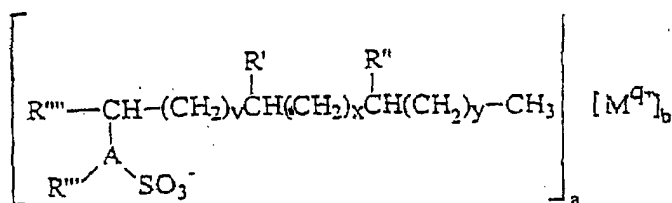
Das Alkylarylsulfonattensidsystem weist ein Verhältnis von nichtquaternären zu quaternären Kohlenstoffatomen in L von mindestens 10 : 1 bezogen auf das Gewicht auf, wenn quaternäre Kohlenstoffatome vorliegen; und

es liegt nicht mehr als 40 Gew.-% Verlust, gemessen durch den Härtetoleranztest, vor; und

b) 0,01 Gew.-% bis 99,99 Gew.-% mindestens eines Isomers des linearen Analogons des Alkylarylsulfonattensids (a).

[0015] Entsprechend einem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine neuartige Tensidzusammensetzung bereitgestellt. Diese neuartige Tensidzusammensetzung umfasst:

a) 0,01 Gew.-% bis 99,99 Gew.-% eines Alkylarylsulfonattensidsystems, umfassend mindestens zwei Isomere, welche exklusiv zu den ortho-, meta-, para- und Stereoisomeren eines Alkylarylsulfonattensids gehören der Formel:



worin M ein Kation darstellt, q die Valenz des Kations ist, a und b Zahlen darstellen, welche derartig ausgewählt sind, dass die Zusammensetzung elektroneutral ist; A Aryl ist; R''' ausgewählt ist aus H und C₁- bis C₃-Alkyl; R' ausgewählt ist aus Wasserstoff und C₁- bis C₃-Alkyl; R'' ausgewählt ist aus Wasserstoff und C₁- bis C₃-Alkyl; und R''' ausgewählt ist aus Wasserstoff und C₁- bis C₄-Alkyl; v eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist; x eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist; y eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist;

worin:

die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome, welche an A gebunden ist, geringer als 20 ist;

das Alkylarylsulfonattensidsystem zwei oder mehr Isomere im Hinblick auf die Bindungspositionen von R', R'' und A an die Einheit R'''-C(-)H(CH₂)_vC(-)H(CH₂)_xC(-)H(CH₂)_y-CH₃ dieser Formel umfasst;

mindestens eines von R' and R'' C₁- bis C₃-Alkyl ist; wenn R''' C₁- ist, die Summe von v + x + y mindestens 1 ist; und wenn R''' H ist, die Summe von v + x + y mindestens 2 ist;

und in mindestens ca. 60% der Zusammensetzung A gebunden ist an die Einheit R'''-C(-)H(CH₂)_vC(-)H(CH₂)_xC(-)H(CH₂)_y-CH₃ in der Position, welche ausgewählt ist aus den Positionen alpha- und beta- zu einem der beiden terminalen Kohlenstoffatome davon;

worin das Alkylarylsulfonattensidsystem weiterhin beide der folgenden Eigenschaften erfüllt:
 Das Alkylarylsulfonattensidsystem weist ein Verhältnis von nichtquaternären zu quaternären Kohlenstoffatomen in der Einheit $R'''-C(-)H(CH_2)_yC(-)H(CH_2)_x C(-)H(CH_2)_y-CH_3$ von mindestens 10 : 1 bezogen auf das Gewicht auf, wenn quaternäre Kohlenstoffatome vorliegen; und
 es liegt nicht mehr als 40 Gew.-% Verlust, gemessen durch den Härtetoleranztest, vor; und
 b) 0,01 Gew.-% bis 99,99 Gew.-% mindestens eines Isomers des linearen Analogons des Alkylarylsulfonattensids (a).

[0016] In all diesen vier Aspekten der Erfindung umfasst das Tensidsystem vorzugsweise mindestens zwei, vorzugsweise mindestens vier, bevorzugter mindestens acht, noch bevorzugter mindestens zwölf, noch bevorzugter mindestens sechzehn und am meisten bevorzugt mindestens zwanzig Isomere und/oder Homologe des Alkylarylsulfonattensids der Formel (I). Die nachfolgend ausführlich beschriebenen „Isomere“ beinhalten insbesondere die Verbindungen mit verschiedenen Bindungspositionen der Einheiten R' und/oder R'' an die Einheit L. Die „Homologe“ variieren in der Zahl der Kohlenstoffatome, die in der Summe von L, R' und R'' enthalten sind.

[0017] Entsprechend einem fünften Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine neuartige Reinigungszusammensetzung bereitgestellt. Diese neuartige Reinigungszusammensetzung umfasst 0,01 Gew.-% bis 99,99 Gew.-% einer der neuartigen Tensidzusammensetzungen und 0,0001 Gew.-% bis 99,99 Gew.-% eines Reinigungsadditivs, was nachstehend näher beschrieben wird.

[0018] Die Reinigungszusammensetzung enthält vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugter mindestens 0,5 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens 1 Gew.-% der Zusammensetzung des Tensidsystems. Außerdem enthält die Reinigungszusammensetzung vorzugsweise nicht mehr als 80 Gew.-%, bevorzugter nicht mehr als 60 Gew.-%, noch bevorzugter nicht mehr als 40 Gew.-% der Zusammensetzung des Tensidsystems.

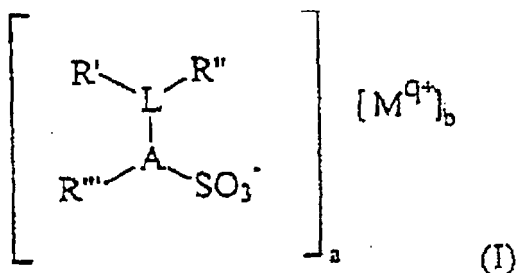
[0019] Dementsprechend ist es ein Aspekt der vorliegenden Erfindung, neuartige Reinigungszusammensetzungen bereitzustellen. Diese und andere Aspekte, Merkmale und Vorteile gehen eindeutig aus der nachstehenden ausführlichen Beschreibung sowie den beigefügten Patentansprüchen hervor.

[0020] Alle hier genannten Prozent-, Verhältnis- und Proportionsangaben verstehen sich nach Gewicht, wenn nichts anderes angegeben wird. Alle Temperaturangaben verstehen sich in Grad Celsius (°C), wenn nichts anderes angegeben wird.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0021] Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Tensidzusammensetzungen. Sie betrifft außerdem neuartige Reinigungszusammensetzungen, die das neuartige Tensidsystem enthalten.

[0022] Das Tensidsystem umfasst mindestens zwei Isomere des Alkylarylsulfonattensids der Formel:



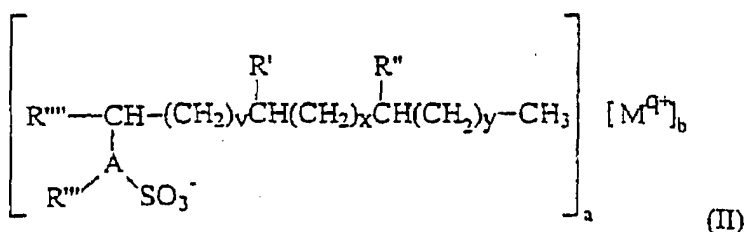
worin M ein Kation oder eine Kationmischung darstellt. M ist vorzugsweise ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall, Ammonium, substituiertes Ammonium oder Mischungen davon, bevorzugter Natrium, Kalium, Magnesium, Kalzium oder Mischungen davon. Die Valenz des Kations, q, beträgt vorzugsweise 1 oder 2. Die Zahlen a und b sind derartig ausgewählt, dass die Zusammensetzung elektroneutral ist; a und b sind vorzugsweise 1 oder 2 bzw. 1.

[0023] A ist ausgewählt aus Aryl. Ar ist vorzugsweise Benzol, Toluol, Xylol, Naphthalin und Mischungen davon, bevorzugter Benzol oder Toluol und am meisten bevorzugt Benzol.

[0024] R' ist ausgewählt aus H und C₁- bis C₃-Alkyl. R' ist vorzugsweise H oder C₁- bis C₂-Alkyl, bevorzugter

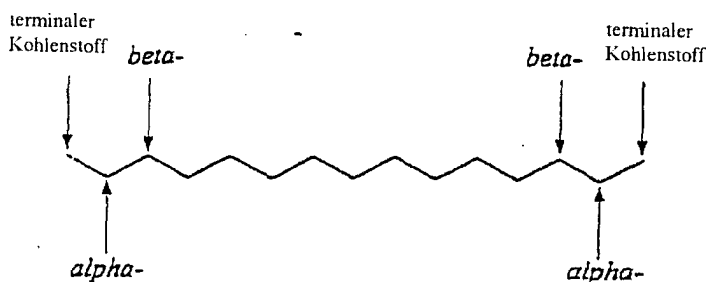
Methyl oder Ethyl und am meisten bevorzugt Methyl. R'' ist ausgewählt aus H und C₁- bis C₃-Alkyl. R'' ist vorzugsweise H oder C₁- bis C₂-Alkyl, bevorzugter H oder Methyl. R''' ist ausgewählt aus H und C₁- bis C₃-Alkyl. R''' ist vorzugsweise H oder C₁- bis C₂-Alkyl, bevorzugter H oder Methyl und am meisten bevorzugt H. Sowohl R' als auch R'' sind nichtterminal an L gebunden. Das bedeutet, dass R' und R'' sich nicht zur Gesamtkettenlänge von L hinzufügen, sondern vielmehr Gruppen sind, die sich von L verzweigen. Auch ist mindestens eines von R' und R'' C₁- bis C₃-Alkyl. Dadurch wird L auf ein Hydrocarbilmolekül mit mindestens einem Alkylzweig beschränkt.

[0025] L ist ein acyclisches aliphatisches Hydrocarbilmolekül mit insgesamt 6 bis 18, vorzugsweise 9 bis 14 (bei nur einer Methylverzweigung) Kohlenstoffatomen. L ist bevorzugt eine Einheit R''''-C(-)H(CH₂)_vC(-)H(CH₂)_xC(-)H(CH₂)_y-CH₃, das R''''', aber nicht R', R'' oder die Einheit A in der Formel (II) unten enthält



mit R', R'', R''', A, M, q, a und b gemäß vorstehender Definition. R'''' ist ausgewählt aus H und C₁- bis C₃-Alkyl. R'''' ist vorzugsweise Wasserstoff und C₁ bis C₃, bevorzugter Wasserstoff und C₁ bis C₂ und am meisten bevorzugt Methyl oder Ethyl. Die Zahlen der Methylenuntereinheiten v, x und y sind unabhängige ganze Zahlen von 0 bis 10, vorausgesetzt, dass die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome, welche an A gebunden ist, geringer als 20 ist. Diese Zahl versteht sich einschließlich R', R'', R''' und R'''''. Wenn darüber hinaus R'''' C₁ ist, beträgt die Summe von v + x + y mindestens 1; und wenn R'''' H ist, beträgt die Summe von v + x + y mindestens 2. In der Einheit R''''-C(-)H(CH₂)_vC(-)H(CH₂)_xC(-)H(CH₂)_y-CH₃ geben die drei C(-) die drei Kohlenstoffatome an, wobei A, R' und R'' an die Einheit gebunden sind.

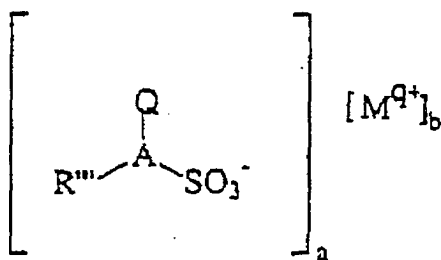
[0026] Das Alkylarylsulfonattensidsystem umfasst zwei oder mehr Isomere bezüglich der Bindungspositionen von R', R'' und A an L. In mindestens 60%, vorzugsweise 80%, bevorzugter 100% der Tensidzusammensetzung ist A an L in der Position gebunden, welche ausgewählt ist aus den Positionen alpha- und beta- zu einem der beiden terminalen Kohlenstoffatome von L. Die Begriffe „alpha-“ und „beta-“ bezeichnen die Kohlenstoffatome, die sich ein bzw. zwei Kohlenstoffatome von den terminalen Kohlenstoffatomen entfernt befinden. Zur Veranschaulichung zeigt die Struktur unten die beiden möglichen alpha-Positionen und beta-Positionen in einem allgemeinen linearen Kohlenwasserstoff.



[0027] Darüber hinaus weist das Alkylarylsulfonattensidsystem im ersten Aspekt der Erfindung ein Verhältnis von nichtquaternären zu quaternären Kohlenstoffatomen in L von mindestens 10 : 1 bezogen auf das Gewicht auf, wenn quaternäre Kohlenstoffatome vorliegen. Das Gewichtsverhältnis von nichtquaternären zu quaternären Kohlenstoffatomen in L beträgt mindestens 20 : 1, am meisten bevorzugt 100 : 1.

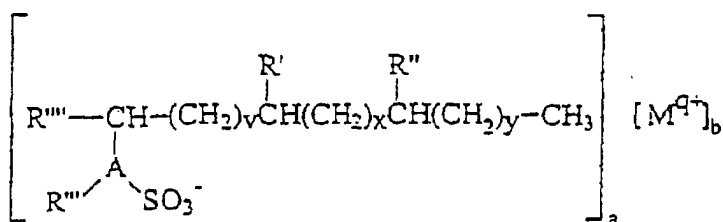
[0028] Überdies liegt nicht mehr als 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-%, bevorzugter 10 Gew.-% Verlust vor, gemessen durch den Härtetoleranztest wie nachfolgend beschrieben.

[0029] In einem anderen Aspekt der Erfindung kann die zweite Ausführungsform der Tensidzusammensetzung ein Tensidsystem enthalten, das mindestens ein Isomer des linearen Analogons des Alkylarylsulfonattensids umfasst. Ein lineares Analogon bedeutet, dass die Struktur des Alkylarylsulfonattensids wäre:



mit A, R''', M, q, a und b gemäß obiger Definition und worin Q ein lineares Hydrocarbyl ist, das 5 bis 20 Kohlenstoffatome enthält. Die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in Q entspricht vorzugsweise der Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in der Summe von R', L und R'' des Tensids der Formel (I) oben.

[0030] Im zweiten Aspekt der Erfindung umfasst die Tensidzusammensetzung ein Alkylarylsulfonattensidsystem, umfassend mindestens zwei Isomere, welche exklusiv zu den ortho-, meta-, para- und Stereoisomeren eines Alkylarylsulfonattensids gehören der Formel:



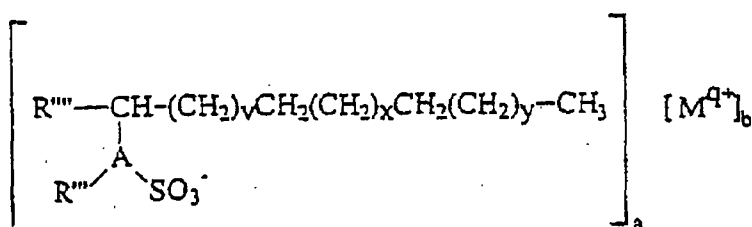
mit A, R', R'', R''', R''', M, q, a, b, v, x und y gemäß obiger Definition.

[0031] Das Alkylarylsulfonattensidsystem umfasst zwei oder mehr Isomere im Hinblick auf die Bindungspositionen von R', R'' und A an die Einheit $\text{R}''' - \text{C}(-)\text{H}(\text{CH}_2)_v \text{C}(-)\text{H}(\text{CH}_2)_x \text{C}(-)\text{H}(\text{CH}_2)_y - \text{CH}_3$. In mindestens 60%, vorzugsweise 80%, bevorzugter 100% der Tensidzusammensetzung ist A an die L-Einheit $\text{R}''' - \text{C}(-)\text{H}(\text{CH}_2)_v \text{C}(-)\text{H}(\text{CH}_2)_x \text{C}(-)\text{H}(\text{CH}_2)_y - \text{CH}_3$ in der Position gebunden, welche ausgewählt ist aus den Positionen alpha- und beta- zu einem der beiden terminalen Kohlenstoffatome von $\text{R}''' - \text{C}(-)\text{H}(\text{CH}_2)_v \text{C}(-)\text{H}(\text{CH}_2)_x \text{C}(-)\text{H}(\text{CH}_2)_y - \text{CH}_3$.

[0032] Darüber hinaus weist das Alkylarylsulfonattensidsystem im ersten Aspekt der Erfindung ein Verhältnis von nichtquaternären zu quaternären Kohlenstoffatomen in der L-Einheit $\text{R}''' - \text{C}(-)\text{H}(\text{CH}_2)_v \text{C}(-)\text{H}(\text{CH}_2)_x \text{C}(-)\text{H}(\text{CH}_2)_y - \text{CH}_3$ von mindestens 10 : 1 bezogen auf das Gewicht auf, wenn quaternäre Kohlenstoffatome vorliegen. Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von nichtquaternären zu quaternären Kohlenstoffatomen in $\text{R}''' - \text{C}(-)\text{H}(\text{CH}_2)_v \text{C}(-)\text{H}(\text{CH}_2)_x \text{C}(-)\text{H}(\text{CH}_2)_y - \text{CH}_3$ mindestens 20 : 1, am meisten bevorzugt 100 : 1.

[0033] Überdies wird ein Verlust von weniger als 40 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 20 Gew.-%, bevorzugter weniger als 10 Gew.-%, gemessen durch den Härteoleranztest, vorausgesetzt.

[0034] In einem anderen Aspekt der Erfindung kann die zweite Ausführungsform der Tensidzusammensetzung ein Tensidsystem enthalten, das mindestens ein Isomer des linearen Analogons des Alkylarylsulfonattensids umfasst. Ein lineares Analogon bedeutet, dass die Struktur des Alkylarylsulfonattensids wäre:

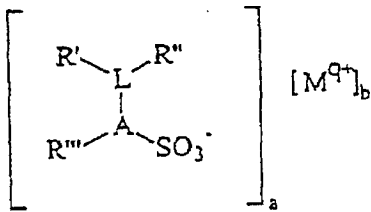


mit A, R''', R''', M, q, a und b gemäß obiger Definition, sofern R'''' n-Alkyl ist. Anders ausgedrückt: R' und R'' sind beide hydrogen. Dieses lineare Analogon hätte nicht alle Eigenschaften des Alkylarylsulfonattensidsystems. Das heißt, dass weniger als 60% des Analogons vorhanden sein können, in dem A an die Einheit $\text{R}''' - \text{C}(-)\text{H}(\text{CH}_2)_v \text{C}(-)\text{H}(\text{CH}_2)_x \text{C}(-)\text{H}(\text{CH}_2)_y - \text{CH}_3$ in der Position gebunden ist, welche ausgewählt ist aus den Positionen alpha- und beta- zu einem der beiden terminalen Kohlenstoffatome davon. Gleichermäßen sind bei einem Test als Tensidsystem im Rahmen eines Härteoleranztests mehr als 40% Gewichtsverlust für das Ana-

logon möglich.

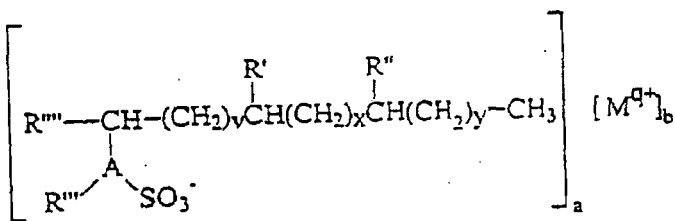
Alkylarylsulfonattensidsystem

[0035] Die vorliegende Erfindung ist auf ein Alkylarylsulfonattensidsystem ausgerichtet, das mindestens zwei Isomere enthält der Formel:

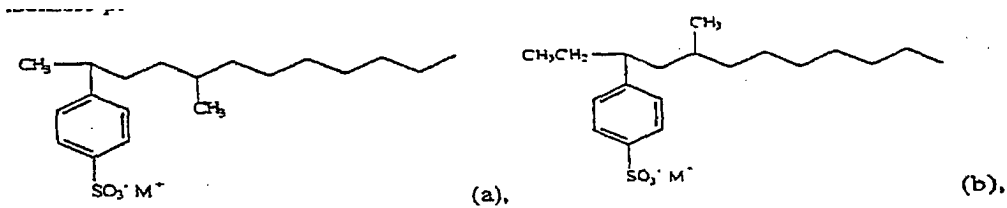


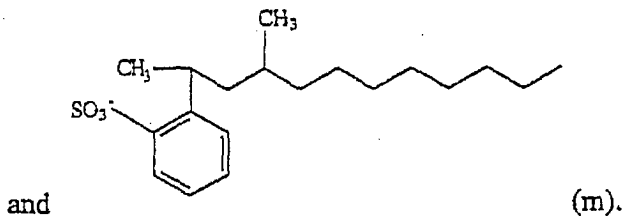
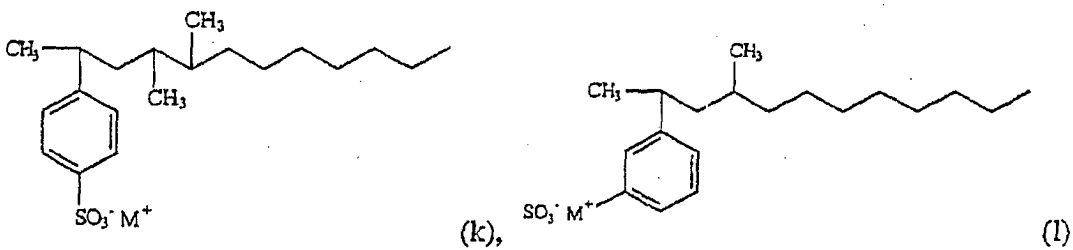
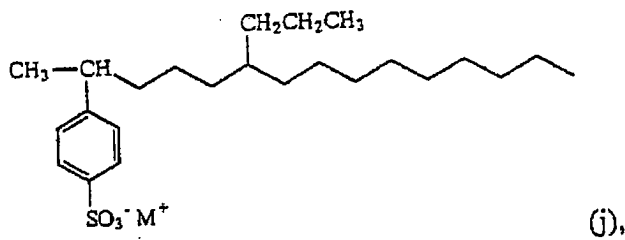
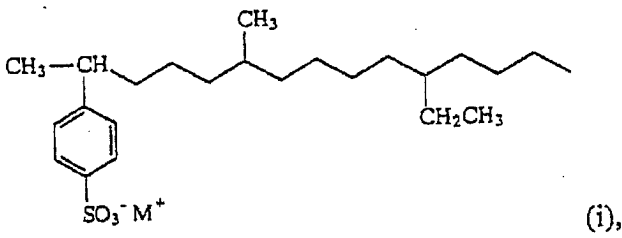
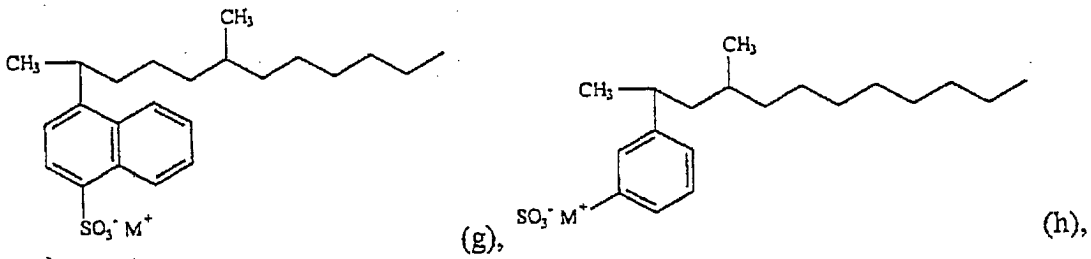
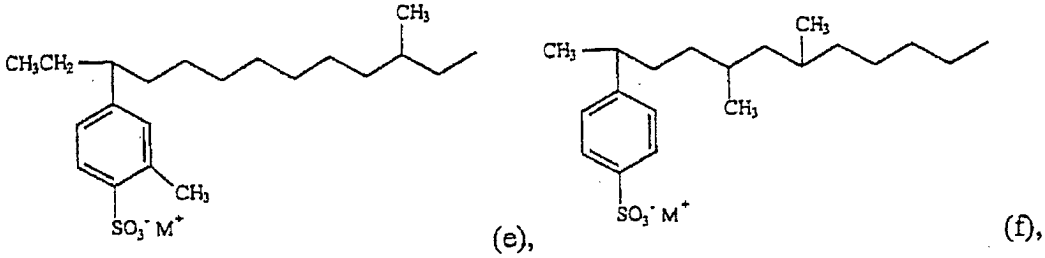
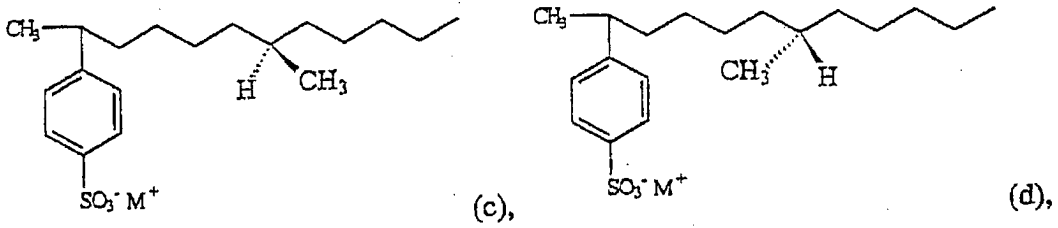
mit L, M, R', R'', R''', q, a, b, A gemäß obiger Definition.

[0036] Die vorliegende Erfindung ist außerdem auf ein Alkylarylsulfonattensidsystem ausgerichtet, das mindestens zwei Isomere enthält der Formel:



mit R''', M, R', R'', R''', q, a, b, A, v, x und y gemäß obiger Definition. Mögliche Isomere, die in beiden Alkylarylsulfonattensidsystemen vorkommen, sind:





[0037] Die Strukturen (a) bis (m) dienen lediglich zur Veranschaulichung einiger möglicher Alkylarylsulfonat-tenside und sollen nicht den Umfang der Erfindung einschränken.

[0038] Zudem enthalten die Alkylarylsulfonattenside vorzugsweise mindestens zwei „Isomere“, ausgewählt

aus:

- i) Stellungsisomeren auf der Basis der Bindungspositionen der Substituenten R' und R'' an L;
- ii) Stereoisomeren auf der Basis von chiralen Kohlenstoffatomen in L oder seinen Substituenten;
- iii) ortho-, meta- und para- Isomeren auf der Basis der Bindungspositionen der Substituenten an Ar, wenn Ar ein substituiertes oder unsubstituiertes Benzol ist. Das bedeutet, dass L ortho-, meta- oder para- zu A und zu einem Substituent an A außer L (z. B. R''') oder eine andere mögliche Alternative sein kann.

[0039] Ein Beispiel für Zweityp-Isomere (i) sind die Strukturen (a) und (c). Der Unterschied besteht darin, dass das Methyl in (a) an der 5-Position, in (c) hingegen an der 7-Position gebunden ist.

[0040] Ein Beispiel für Zweityp-Isomere (ii) sind die Strukturen (c) und (d). Der Unterschied besteht darin, dass es sich bei diesen Isomeren um Stereoisomere handelt, wobei der chirale Kohlenstoff das 7. Kohlenstoffatom in der Hydrocarbyl-Einheit ist.

[0041] Ein Beispiel für Zweityp-Isomere (iii) sind die Strukturen (1) und (m). Der Unterschied besteht darin, dass die Sulfonatgruppe in (1) meta- zur Hydrocarbyl-Einheit ist, während in (m) das Sulfonat ortho- zur Hydrocarbyl-Einheit ist.

Beispiel 1

Verbessertes Alkylbenzolsulfonattensidsystem durch skelettisomerisiertes lineares Olefin

Schritt (a): Mindestens teilweise Reduzierung der Linearität eines Olefins (durch Skelettisomerisierung eines Olefins, vorgeformt zu Kettenlängen, die für die Wascheigenschaften von Reinigungsmitteln geeignet sind)

[0042] Eine Mischung aus Dec-1-en, Undec-1-en, Dodec-1-en und Tridec-1-en (z. B. erhältlich von Chevron) in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 2 : 2 : 1 wird bei 220°C und einer geeigneten LHSV, z. B. 1,0, über einen Pt-SAPO-Katalysator beleitet. Der Katalysator wird auf die in Beispiel 1 des Patents US 5,082,956 beschriebene Weise vorbereitet. Siehe WO 95/21225, z. B. Beispiel 1 und die zugehörige Spezifikation. Das Produkt ist ein skelettisomerisiertes, leicht verzweigtes Olefin mit einer Reihe von Kettenlängen, die für die Herstellung eines Alkylbenzolsulfonattensidsystems für den Einbau in Reinigungszusammensetzungen für den Endverbraucher geeignet sind. Allgemeiner kann die Temperatur in diesem Schritt zwischen 200°C und 400°C betragen, vorzugsweise 230°C bis 320°C. Der Druck bewegt sich normalerweise zwischen 103 kNm⁻² (15 psig) und 13.790 kNm⁻² (2.000 psig), vorzugsweise zwischen 103 kNm⁻² (15 psig) und 6.895 kNm⁻² (1.000 psig), bevorzugter zwischen 103 kNm⁻² (15 psig) und 4.137 kNm⁻² (600 psig). Wasserstoff ist ein sinnvolles Druckgas. Die geeignete Raumgeschwindigkeit (LHSV bzw. WHSV) liegt zwischen 0,05 und 20. Niedriger Druck und eine geringe Raumgeschwindigkeit pro Stunde liefern eine verbesserte Selektivität, mehr Isomerisierung und weniger Cracking. Destillierung zur Entfernung von flüchtigen Substanzen durch Kochen bei bis zu 40°C/1.333 Nm⁻² (40°C/10 mmHg).

Schritt (b): Alkylierung des Produkts aus Schritt (a) unter Verwendung eines aromatischen Kohlenwasserstoffs

[0043] Einem Glasautoklav-Liner werden 1 Mol Äquivalent der leicht verzweigten, in Schritt (a) hergestellten Olefinmischung hinzugefügt, 20 Mol Äquivalente Benzol und 20 Gew.-% auf der Basis der Olefinmischung eines formselektiven Zeolithkatalysators (saurer Mordenit-Katalysator Zeocat™ FM-8/25H). Der Glas-Liner ist im Innern eines rüttelnden Edelstahlautoklaven eingeschlossen. Der Autoklav wird zweimal mit 1.724 kNm⁻² (250 psig) N₂ gespült und anschließend bis zu 6.895 kNm⁻² (1.000 psig) N₂ gefüllt. Unter Mischbewegungen wird die Mischung 14–15 Stunden auf 170–190°C erhitzt. Anschließend wird sie abgekühlt und aus dem Autoklaven genommen. Die Reaktionsmischung wird gefiltert, um den Katalysator zu entfernen, und durch Abdestillieren nicht in Reaktion getretener Ausgangsmaterialien und/oder Verunreinigungen (z. B. Benzol, Olefin, Paraffin, Spurenmaterialien, wobei nützliche Materialien auf Wunsch recycelt werden) konzentriert, um ein klares, nahezu farbloses flüssiges Produkt zu erhalten. Das gebildete Produkt ist ein erwünschtes verbessertes Alkylbenzol, das optional an eine entfernte Produktionsstätte geschickt werden kann, in der die weiteren Schritte der Sulfonierung und des Einbaus in Reinigungszusammensetzungen für den Endverbraucher durchgeführt werden können.

Schritt (c): Sulfonierung des Produkts aus Schritt (b)

[0044] Das Produkt aus Schritt (b) wird mit einem Äquivalent von Chlorschwefelsäure unter Verwendung von Methylenchlorid als Lösungsmittel sulfoniert. Das Methylenchlorid wird ausdestilliert.

Schritt (d): Neutralisierung des Produkts aus Schritt (c)

[0045] Das Produkt aus Schritt (c) wird mit Natriummethoxid in Methanol neutralisiert und das Methanol verdampft, um ein verbessertes Alkylbenzolsulfonattensidsystem zu erhalten.

Beispiel 2

Verbessertes Alkylbenzolsulfonattensidsystem durch skelettisomerisiertes lineares Olefin

[0046] Das Verfahren in Beispiel 1 wird wiederholt mit der Ausnahme, dass für den Schritt der Sulfonierung, (c), Schwefeltrioxid (ohne Methylenchlorid als Lösungsmittel) als Sulfonierungsmittel eingesetzt wird. Einzelheiten zur Sulfonierung unter Verwendung einer geeigneten Luft/Schwefeltrioxid-Mischung finden sich in US 3,427,342, Chemithon. Darüber hinaus wird in Schritt (d) Natriumhydroxid anstelle von Natriummethoxid zur Neutralisierung verwendet.

Beispiel 3

Verbessertes Alkylbenzolsulfonattensidsystem durch skelettisomerisiertes lineares Olefin

Schritt (a): Mindestens teilweise Reduzierung der Linearität eines Olefins

[0047] Eine leicht verzweigte Olefinmischung wird hergestellt, indem eine Mischung aus C11-, C12- und C13-Monoolefinen im Gewichtsverhältnis von 1 : 3 : 1 bei 430°C über einen H-Ferrierit-Katalysator beleitet wird. Für diesen Schritt können die Methode und der Katalysator von US 5,510,306 benutzt werden. Destillation zur Entfernung von flüchtigen Substanzen durch Kochen bei bis zu 40°C/1.333 Nm⁻² (40°C/10 mmHg).

Schritt (b): Alkylierung des Produkts aus Schritt (a) unter Verwendung eines aromatischen Kohlenwasserstoffs

[0048] Einem Glasautoklav-Liner werden 1 Mol Äquivalent der leicht verzweigten Olefinmischung aus Schritt (a) hinzugefügt, 20 Mol Äquivalente Benzol und 20 Gew.-% auf der Basis der Olefinmischung eines formselektiven Zeolithkatalysators (saurer Mordenit-Katalysator Zeocat™ FM-8/25H). Der Glas-Liner ist im Innern eines rüttelnden Edelstahlautoklaven eingeschlossen. Der Autoklav wird zweimal mit 1.724 kNm⁻² (250 psig) N₂ gespült und anschließend bis zu 6.895 kNm⁻² (1.000 psig) N₂ gefüllt. Unter Mischbewegungen wird die Mischung über Nacht 14–15 Stunden auf 170–190°C erhitzt. Anschließend wird sie abgekühlt und aus dem Autoklaven genommen. Die Reaktionsmischung wird gefiltert, um den Katalysator zu entfernen. Benzol wird destilliert und recycelt, und flüchtige Verunreinigungen werden ebenfalls entfernt. Man erhält ein klares, farbloses oder nahezu farbloses flüssiges Produkt.

Schritt (c): Sulfonierung des Produkts aus Schritt (b)

[0049] Die klare, farblose oder nahezu farblose Flüssigkeit aus Schritt (b) wird mit einem Äquivalent von Chlorschwefelsäure unter Verwendung von Methylenchlorid als Lösungsmittel sulfoniert. Das Methylenchlorid wird ausdestilliert.

Schritt (d): Neutralisierung des Produkts aus Schritt (c)

[0050] Das Produkt aus Schritt (c) wird mit Natriummethoxid in Methanol neutralisiert und das Methanol verdampft, um ein verbessertes Alkylbenzolsulfonattensidsystem, eine Natriumsalzmischung zu erhalten.

Beispiel 4

Verbessertes Alkylbenzolsulfonattensidsystem durch Skelettisomerisierung von Paraffin

Schritt(ai)

[0051] Eine Mischung aus Undec-n-en, Dodec-n-en, Tridec-n-en im Gewichtsverhältnis 1 : 3 : 1 wird für eine Umwandlung von mehr als 90% bei einer Temperatur von etwa 300°C mit 6.895 kNm⁻² (1.000 psig) unter Wasserstoffgas mit einer gewichteten Raumgeschwindigkeit pro Stunde im Bereich zwischen 2 und 3 und 30 Mol H₂/Mol Kohlenwasserstoff über Pt-SAPO-11 isomerisiert. Eine detaillierte Beschreibung einer solchen Isomerisierung findet sich bei S. J. Miller in „Microporous Materials“, Vol. 2., (1994), 439–449. In weiteren Beispielen

kann die lineare Paraffinausgangsmischung identisch mit der sein, die in der konventionellen LAB-Herstellung verwendet wird. Destillierung zur Entfernung von flüchtigen Substanzen durch Kochen bei bis zu 40°C/1.333 Nm⁻² (40°C/10 mmHg).

Schritt (aii)

[0052] Das Paraffin aus Schritt (ai) kann mithilfe konventioneller Methoden dehydriert werden. Siehe zum Beispiel US 5,012,021, 30.04.91 oder US 3,562,797, 09.02.71. Ein geeigneter Dehydrierungskatalysator wird in US 3,274,287; 3,315,007; 3,315,008; 3,745,112; 4,430,517; und 3,562,797 offenbart. Für die Zwecke des vorliegenden Beispiels entspricht die Dehydrierung US 3,562,797. Der Katalysator ist Zeolith A. Die Dehydrierung wird in der Gasphase in Anwesenheit von Sauerstoff (Paraffin : Disauerstoff 1 : 1 molar) durchgeführt. Die Temperatur bewegt sich zwischen 450°C und 550°C. Das Gramm-Verhältnis des Katalysators zum Mol-Wert der gesamten Zufuhr pro Stunde beträgt 3,9.

Schritt (b): Alkylierung des Produkts aus Schritt (a) unter Verwendung eines aromatischen Kohlenwasserstoffs

[0053] Einem Glasautoklav-Liner werden 1 Mol Äquivalent der Mischung aus Schritt (a) hinzugefügt, 5 Mol Äquivalente Benzol und 20 Gew.-% auf der Basis der Olefinmischung eines formselektiven Zeolithkatalysators (saurer Mordenit-Katalysator ZeocatTM FM-8/25H). Der Glas-Liner ist im Innern eines rüttelnden Edelstahlautoklaven eingeschlossen. Der Autoklav wird zweimal mit 1.724 kNm⁻² (250 psig) N₂ gespült und anschließend bis zu 6.895 kNm⁻² (1.000 psig) N₂ gefüllt. Unter Mischbewegungen wird die Mischung über Nacht 14–15 Stunden auf 170–190°C erhitzt. Anschließend wird sie abgekühlt und aus dem Autoklaven genommen. Die Reaktionsmischung wird gefiltert, um den Katalysator zu entfernen. Benzol und nicht in Reaktion getretene Paraffine werden destilliert und recycelt. Man erhält ein klares, farbloses oder nahezu farbloses flüssiges Produkt.

Schritt (c): Sulfonierung des Produkts aus Schritt (b)

[0054] Das Produkt aus Schritt (b) wird mit Schwefeltrioxid/Luft ohne Lösungsmittel sulfoniert. Siehe US 3,427,342. Das Molverhältnis des Schwefeltrioxids zu Alkylbenzol beträgt ca. 1,05 : 1 bis ca. 1,15 : 1. Der Reaktionsstrom wird abgekühlt und von überschüssigem Schwefeltrioxid getrennt.

Schritt (d): Neutralisierung des Produkts aus Schritt (c)

[0055] Das Produkt aus Schritt (c) wird mit einem leichten Überschuss an Natriumhydroxid neutralisiert, um ein verbessertes Alkylbenzolsulfonattensidsystem zu erhalten.

Beispiel 5

Verbessertes Alkylbenzolsulfonattensidsystem durch eine spezifische tertiäre Alkoholmischung aus einer Grignard-Reaktion

[0056] Eine Mischung aus 5-methyl-5-undecanol, 6-methyl-6-dodecanol und 7-methyl-7-tridecanol wird über die folgende Grignard-Reaktion hergestellt. Eine Mischung aus 28 g 2-Hexanon, 28 g 2-Heptanon, 14 g 2-Octanon und 100 g Diethylether werden einem Tropftrichter hinzugefügt. Die Ketonmischung wird anschließend über einen Zeitraum von 1,75 Stunden tropfenweise einem stickstoffüberlagerten Dreihals-Rührrundkolben hinzugefügt, der mit einem Rückflusskühler ausgestattet ist und 350 ml 2.0 M Hexylmagnesiumbromid in Diethylether sowie weitere 100 ml Diethylether enthält. Nach dem Hinzufügen wird die Reaktionsmischung 1 Stunde lang bei 20°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend unter Rühren 600 g einer Mischung aus Eis und Wasser hinzugefügt. Dieser Mischung werden 228,6 g 30%-ige Schwefelsäurelösung hinzugefügt. Die beiden daraus resultierenden flüssigen Phasen werden in einen Scheidetrichter gegeben. Die wässrige Schicht wird abgelassen und die verbleibende Etherschicht wird zweimal mit 600 ml Wasser gewaschen. Die Etherschicht wird anschließend unter Vakuum verdampft, um 115,45 g der gewünschten Alkoholmischung zu erhalten. Eine Probe von 100 g der hellgelben Alkoholmischung wird zusammen mit 300 ml Benzol und 20 g eines formselektiven Zeolithkatalysators (saurer Mordenit-Katalysator ZeocatTM FM-8/25H) in einen Glasautoklav-Liner gegeben. Der Glas-Liner ist im Innern eines rüttelnden Edelstahlautoklaven eingeschlossen. Der Autoklav wird zweimal mit 1.7241 kNm⁻² (250 psig) N₂ gespült und anschließend bis zu 6.895 kNm⁻² (1.000 psig) N₂ gefüllt. Unter Mischbewegungen wird die Mischung über Nacht 14–15 Stunden auf 170°C erhitzt. Anschließend wird sie abgekühlt und aus dem Autoklaven genommen. Die Reaktionsmischung wird gefiltert, um den Katalysator zu entfernen, und durch Abdestillieren des Benzols, das getrocknet und recycelt wird, konzentriert. Man erhält eine klare, farblose oder nahezu farblose leicht verzweigte Olefinmischung.

[0057] 50 g der leicht verzweigten Olefinmischung, die durch Dehydrierung der Grignard-Alkoholmischung erhalten wird (siehe oben), werden zusammen mit 150 ml Benzol und 10 g eines formselektiven Zeolithkatalysators (saurer Mordenit-Katalysator ZeocatTM FM-8/25H) in einen Glasautoklav-Liner gegeben. Der Glas-Liner ist im Innern eines rüttelnden Edelstahlautoklaven eingeschlossen. Der Autoklav wird zweimal mit 1.724 kNm⁻² (250 psig) N₂ gespült und anschließend bis zu 6.895 kNm⁻² (1.000 psig) N₂ gefüllt. Unter Mischbewegungen wird die Mischung über Nacht 14–15 Stunden auf 195°C erhitzt. Anschließend wird sie abgekühlt und aus dem Autoklaven genommen. Die Reaktionsmischung wird gefiltert, um den Katalysator zu entfernen, und durch Abdestillieren des Benzols, das getrocknet und recycelt wird, konzentriert. Man erhält ein klares, farbloses oder nahezu farbloses flüssiges Produkt. Das Produkt wird unter Vakuum 133 Nm⁻² bis 667 Nm⁻² (1–5 mmHg) destilliert, und man behält die Fraktion aus 95°C bis 135°C zurück.

[0058] Die zurückbehaltene Fraktion, d. h. die klare, farblose oder nahezu farblose Flüssigkeit, wird anschließend mit einem molaren Äquivalent von SO₃ sulfoniert, und das daraus resultierende Produkt wird mit Natriummethoxid in Methanol neutralisiert und das Methanol verdampft, um ein verbessertes Alkylbenzolsulfonatensidsystem zu erhalten.

Härtetoleranztest

[0059] Die Alkylarylsulfonatensidsysteme der vorliegenden Erfindung weisen nicht mehr als 40%, vorzugsweise nicht mehr als 20%, bevorzugter nicht mehr als 10% Gewichtsverlust auf, gemessen durch den Härte-toleranztest. Dieser Test gestaltet sich im Einzelnen wie folgt:

[0060] Härte-toleranztest – Alle eingesetzten Glaswaren werden gründlich gereinigt und getrocknet. Die verwendeten Probenkonzentrationen basieren auf der wasserfreien Form des Alkylarylsulfonatensidsystems der vorliegenden Erfindung. Das Experiment wird bei 22 ± 1°C durchgeführt.

[0061] Es werden 20 g Tensidlösung, die 4.00 ppm des Natriumsalzes des Alkylarylsulfonatensidsystems, für das die Härte-toleranz ermittelt werden soll, 5.00 ppm Natriumtripolyphosphat, 3.20 ppm Natriumcarbonat und 5.29 ppm Natriumsulfat enthält, hergestellt, indem jede Komponente in vollentsalztem Wasser zu den angegebenen Konzentrationen gelöst wird. Die 20 g Tensidlösung werden 180 g einer Härte-lösung von 4,7677 mmol/L (27,8 grain per gallon), Molverhältnis 3 : 1 Ca⁺⁺ : Mg⁺⁺ (die aus den entsprechenden Sulfatsalzen hergestellt wird) hinzugefügt. Die daraus resultierende Testlösung von 200 g wird 30 Sekunden lang kräftig geschüttelt und darf anschließend ruhen. Nach 40 Minuten werden 10 ml aliquoter Teil der Testlösung durch einen Gelman Acrodisk Spritzenfilter mit 0,1 µm (VWR Scientific, Kat. Nr. 28143-309) gefiltert. Die ersten 2 ml des Filtrats werden entsorgt, während die restlichen 8 ml zu Analysezwecken aufgefangen werden. Die Tensidkonzentration (in ppm) im aufgefangenen Filtrat, C_{surf}, wird anschließend quantitativ mithilfe einer geeigneten Analysetechnik ermittelt, z. B. einer Zweiphasentitration wie die internationale Standardmethode ISO 2271, die in „Introduction To Surfactant Analysis“; Cullum, D. C., Ed.; Blackie Academic and Professional, Glasgow, 1994; S. 59–64 beschrieben wird.

[0062] Das Härte-toleranzergebnis in diesem Test wird in % Verlust des getesteten Tensidsystems gemäß der folgenden Formel ausgedrückt:

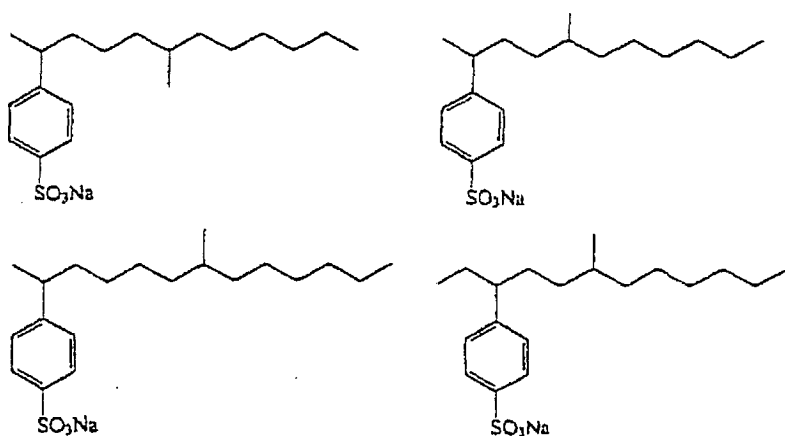
$$\% \text{ Verlust} = ([450 \text{ ppm} - C_{\text{surf}}(\text{ppm})] : 450 \text{ ppm}) \times 100\%$$

Beispiel

Lösung Härte	A	B
% Verlust	49 %	8 %

A ein kommerzielles, lineares C₁₁₋₈-Alkylbenzolsulfonat, hergestellt mittels HF-Prozess.

B ein Alkylarylsulfonatensidsystem dieser Erfindung, z. B. hergestellt gemäß Beispiel 5, das mindestens die folgenden Tensidisomere mit aufgelöster Kristallinität enthält:



Reinigungszusammensetzungen

[0063] Die Tensidzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können in einer breiten Palette von Reinigungsmittelzusammensetzungen für Endverbraucher verwendet werden, einschließlich Pulver. Flüssigkeiten, Granulate, Gele, Pasten, Tabletten, Säckchen, Riegel, Typen, die in zweigeteilten Behältern geliefert werden, Sprüh- oder Schaumreiniger sowie andere homogene oder mehrphasige Reinigungsmittelformen für den Endverbraucher. Sie können per Hand und/oder in einheitlichen oder frei veränderbaren Dosierungen oder mit automatischen Dosiervorrichtungen verwendet werden, sind geeignet für Geräte wie Waschmaschinen oder Geschirrspülmaschinen oder können in verschiedenen Einrichtungen eingesetzt werden, einschließlich für die persönliche Reinigung in öffentlichen Einrichtungen, zur Flaschenreinigung, zur Reinigung von Operationsbesteck oder zur Reinigung elektronischer Komponenten. Sie können einen großen Bereich von pH-Werten, z. B. von 2 bis 12 oder noch höher, und von Alkalitätsreserven besitzen, einschließlich sehr hohe Alkalitätsreserven wie für das Freimachen von Abflüssen, wobei einige 10 g NaOH-Äquivalent pro 100 g Formulierung vorhanden sein können, die von 1–10 g NaOH-Äquivalent und den milden oder alkaliarmen flüssigen Handreinigern bis hin zu den sauren Reinigern für harte Oberflächen reichen. Hierzu gehören Reinigungsmittel sowohl mit starker als auch mit schwacher Schaumentwicklung.

[0064] Verbraucherprodukt-Reinigungszusammensetzungen sind beschrieben in "Surfactant Science Series" Marcel Dekker, New York, Bände 1–67 und höhere. Flüssige Zusammensetzungen sind insbesondere beschrieben im Detail im Band 67, "Liquid Detergents", Ed. Kuo-Yann Lai, 1997, ISBN 0-8247-9391-9. Klassischere Formulierungen, insbesondere granuläre Typen, sind beschrieben in "Detergent Manufacture including Zeolite Builders and Other New Materials", Ed. M. Sittig, Noyes Data Corporation, 1979. Siehe ebenso Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology.

[0065] Verbraucherprodukt-Reinigungszusammensetzungen umfassen hierin, ohne darauf beschränkt zu sein:

[0066] Flüssige Feinwaschmittel (Light Duty Liquid Detergents – LDL): Diese Zusammensetzungen umfassen LDL-Zusammensetzungen mit die Tensidleistung verbessernden Magnesiumionen (siehe beispielsweise WO 97/100930 A; GB 2,292,562 A; US 5,376,310; US 5,269,974; US 5,230,823; US 4,923,635; US 4,681,704; US 4,316,824; US 4,133,779) und/oder organischen Diaminen und/oder verschiedenen Schaumstabilisatoren und/oder Schaumverstärkern, wie Aminoxiden (siehe beispielsweise US 4,133,779) und/oder Hautanfühl-Modifiziermitteln vom Typ Tensid, Feuchthaltemittel und/oder Enzym einschließlich Proteasen; und/oder antimikrobiellen Mitteln; wobei umfassendere Patentaufstellungen in Surfactant Science Series, Band 67, Seiten 240–248 angegeben sind.

[0067] Flüssige Universalwaschmittel (Heavy Duty Liquid Detergents – HDL): Diese Zusammensetzungen beinhalten sowohl die sogenannten "strukturierten" oder Mehrphasen (siehe beispielsweise US 4,452,717; US 4,526,709; US 4,530,780; US 4,618,446; US 4,793,943; US 4,659,497; US 4,871,467; US 4,891,147; US 5,006,273; US 5,021,195; US 5,147,576; US 5,160,655) als auch die "nicht-strukturierten" oder isotropen flüssigen Typen und können im allgemeinen wässrig oder nicht wässrig sein (siehe beispielsweise EP 738,778 A; WO 97/00937 A; WO 97/00936 A; EP 752,466 A; DE 196 23 623 A; WO 6/10073 A; WO 96/10072 A; US 4,647,393; US 4,648,983; US 4,655,954; US 4,661,280; EP 225,654; US 4,690,771; US 4,744,916; US 4,753,750; US 4,950,424; US 5,004,556; US 5,102,574; WO 94/23009; und können auch mit Bleichmittel sein (siehe beispielsweise US 4,470,919; US 5,250,212; EP 564,250; US 5,264,143; US 5,275,753; US 5,288,746; WO 94/11483; EP 598,170; EP 598,973; EP 619,368; US 5,431,848; US 5,445,756) und/oder Enzymen (siehe

beispielsweise US 3,944,470; US 4,111,855; US 4,261,868; US 4,287,082; US 4,305,837; US 4,404,115; US 4,462,922; US 4,529,5225; US 4,537,706; US 4,537,707; US 4,670,179; US 4,842,758; US 4,900,4475; US 4,908,150; US 5,082,585; US 5,156,773; WO 92/19709; EP 538,534; EP 538,535; EP 538,536; WO 94/04542; US 5,269,960; EP 633,311; US 5,422,030; US 5,431,842; US 5,442,100) oder ohne Bleichmittel und/oder Enzyme. Weitere Patente, welche flüssige Universalwaschmittel betreffen, sind zusammengefasst oder aufgelistet in Surfactant Science Series, Band 67, Seiten 309–324.

[0068] Granulare Universalwaschmittel (Heavy Duty Granular Detergents – HDG): Diese Zusammensetzungen beinhalten sowohl die so genannten „kompakten“ oder agglomerierten oder anderweitig nicht sprühgetrockneten Typen sowie die so genannten „lockeren“ oder sprühgetrockneten Typen. Es sind phosphatierte wie auch nichtphosphatierte Typen einbezogen. Bei diesen Waschmitteln kann es sich um die häufiger vorkommenden Arten auf der Basis anionischen Tenside oder um die so genannten „hochnichtenionogenen Tensidarten“, in denen im Allgemeinen das nichtionogene Tensid in oder an einem Absorptionsmittel wie Zeolithen oder anderen porösen anorganischen Salzen gehalten wird, handeln. Die Herstellung von HDGs wird beispielsweise in EP 753,571 A; WO 96/38531 A; US 5,576,285; US 5,573,697; WO 96/34082 A; US 5,569,645; EP 739,977 A; US 5,565,422; EP 737,739 A; WO 96/27655 A; US 5,554,587; WO 96/25482 A; WO 96/23048 A; WO 96/22352 A; EP 709,449 A; WO 96/09370 A; US 5,496,487; US 5,489,392 und EP 694,608 A offenbart.

[0069] „Softergents“ (STW): Bei diesen Zusammensetzungen handelt es sich um die verschiedenen granularen oder flüssigen (siehe z. B. EP 753,569 A; US 4,140,641; US 4,639,321; US 4,751,008; EP 315,126; US 4,844,821; US 4,844,824; US 4,873,001; US 4,911,852; US 5,017,296; EP 422,787) Produkttypen mit Weichmach-Effekt während des Waschvorgangs, die im Allgemeinen organische (z. B. quaternäre) oder anorganische (z. B. Clay) Weichmacher besitzen können.

[0070] Hartflächenreiniger (Hard Surface Cleaners – HSC): Bei diesen Zusammensetzungen handelt es sich um Allzweckreiniger wie Cremereiniger und flüssige Allzweckreiniger, Sprühallzweckreiniger, einschließlich Glas- und Fliesenreiniger, und Bleichmittel-Sprühreiniger sowie Badreiniger, einschließlich Arten zur Schimmelfentfernung und mit Bleichmittel sowie antimikrobielle, saure, neutrale und basische Arten. Siehe z. B. EP 743,280 A; EP 743,279 A. Saure Reiniger beinhalten die in WO 96/34938 A genannten.

[0071] Seifenriegel (Bar Soaps – BS&HW): Bei diesen Zusammensetzungen handelt es sich um Seifen für die persönliche Reinigung sowie um so genannte Waschseifen (siehe z. B. WO 96/35772 A), einschließlich die Typen auf Syndet- und Seifenbasis und die Typen mit Weichmacher (siehe US 5,500,137 oder WO 96/01889 A). Diese Zusammensetzungen können diejenigen beinhalten, die durch übliche Seifenherstellungstechniken wie Strangpressen und/oder unkonventionellere Techniken wie Formgießen, Absorption des Tensids in eine poröse Trägersubstanz o. ä. hergestellt werden. Andere Seifenriegel (siehe z. B. BR 9502668; WO 96/04361 A; WO 96/04360 A; US 5,540,852) sind ebenfalls einbezogen. Weitere Handwaschmittel werden in GB 2,292,155 A und WO 96/01306 A beschrieben.

[0072] Shampoos und Conditioner (S&C): (siehe z. B. WO 96/37594 A; WO 96/17917 A; WO 96/17590 A; WO 96/17591 A). Bei diesen Zusammensetzungen handelt es sich im Allgemeinen sowohl um einfache Shampoos als auch um die so genannten „Two-in-One“-Produkte oder die Produkte „mit Conditioner“.

[0073] Flüssige Seifen (Liquid Soaps – LS): Bei diesen Zusammensetzungen handelt es sich sowohl um die so genannten „antibakteriellen“ und konventionellen Arten als auch um die Produkte mit oder ohne Hautconditioner. Sie beinhalten Ausführungen, die für die Verwendung in Pumpspender geeignet sind, und Ausführungen, die durch andere Vorrichtungen, z. B. als Wandausführung, wie sie in öffentlichen Einrichtungen verwendet werden, benutzt werden.

[0074] Weichspüler (Fabric Softeners – FS): Bei diesen Zusammensetzungen handelt es sich sowohl um die konventionellen flüssigen Arten und flüssigen Konzentrate (siehe z. B. EP 754,749 A; WO 96/21715 A; US 5,531,910; EP 705,900 A; US 5,500,138) sowie um im Trockner hinzugefügte oder substratgetragene Produkte (siehe z. B. US 5,562,847; US 5,559,088; EP 704,522 A). Andere Weichspüler beinhalten feste Produkte (siehe z. B. US 5,505,866).

[0075] Spezialreiniger (Special Purpose Cleaners – SPC) einschließlich Home Dry Cleaning-Systeme (siehe z. B. WO 96/30583 A; WO 96/30472 A; WO 96/30471 A; US 5,547,476; WO 96/37652 A), Produkte zur Bleichvorbehandlung für schmutzige Wäsche (siehe EP 751,210 A), Produkte zur Gewebepflegevorbehandlung (siehe z. B. EP 752,469 A), flüssige Feinwaschmittel, insbesondere die Vielzahl an stark schäumenden Produkten; Klarspülmittel zum Geschirrspülen, flüssige Bleichmittel einschließlich Chlor- und Sauerstoffbleiche und Des-

infektionsmittel, Mundwasser, Zahnreiniger (siehe z. B. WO 96/19563 A; WO 96/19562 A), Auto- oder Teppichreiniger oder -shampoos (siehe z. B. EP 751,213 A; WO 96/15308 A), Haarspülungen, Duschgels, Schaumbäder und Reiniger für die persönliche Pflege (siehe z. B. WO 96/37595 A; WO 96/37592 A; WO 96/37591 A; WO 96/37589 A; WO 96/37588 A; GB 2,297,975 A; GB 2,297,762 A; GB 2,297,761 A; WO 96/17916 A; WO 96/12468 A) und Metallreiniger sowie Reinigungshilfsstoffe wie Bleichadditive und „Fleckenstift“ oder andere Vorbehandlungsarten einschließlich Spezialschaumreiniger (siehe z. B. EP 753,560 A; EP 753,559 A; EP 753,558 A; EP 753,557 A; EP 753,556 A) und Anti-Sunfade-Behandlungen (siehe WO 96/03486 A; WO 96/03481 A; WO 96/03369 A) gehören ebenfalls dazu.

[0076] Reinigungsmittel mit anhaltendem Duftstoff (siehe z. B. US 5,500,154 ; WO 96/02490) erfreuen sich immer größerer Beliebtheit.

Wasch- oder Reinigungszusatzstoffe und -verfahren

[0077] Im Allgemeinen versteht man unter einem Wasch- oder Reinigungszusatz jeden Stoff, der erforderlich ist, um eine Zusammensetzung, die nur die unbedingt notwendigen Inhaltsstoffe enthält, in eine Zusammensetzung umzuwandeln, die für Wasch- und Reinigungszwecke geeignet ist. Zusatzstoffe sind in der Regel Stabilisatoren, Verdünnungsmittel, Struktursubstanzen, Mittel mit ästhetischer Wirkung wie Färbemittel, „Properfumes“ und Duftstoffe sowie Substanzen mit einer unabhängigen oder abhängigen Reinigungsfunktion. In den bevorzugten Ausführungsformen sind Wasch- oder Reinigungszusätze in Fachkreisen leicht erkennbar als absolut charakteristisch für Wasch- oder Reinigungsprodukte, insbesondere für Wasch- und Reinigungsprodukte, die für die direkte Verwendung durch den Endverbraucher in einer häuslichen Umgebung bestimmt sind.

[0078] Obwohl nicht unbedingt erforderlich für die Zwecke der vorliegenden Erfindung in ihrer weitesten Definition, sind mehrere dieser herkömmlichen Zusatzstoffe, die nachstehend erläutert werden, für den Gebrauch in den Fertigwasch- und Reinigungszusammensetzungen geeignet und lassen sich unter Umständen wünschenswerterweise in bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung einbauen, beispielsweise zur Unterstützung oder Verbesserung der Reinigungsleistung, zur Behandlung des zu reinigenden Substrats oder zur Modifizierung der Ästhetik der Reinigungszusammensetzung, wie dies der Fall bei Duftstoffen, Färbemitteln, Farbstoffen o. ä. ist. Die genaue Natur dieser zusätzlichen Komponenten und der Grad ihrer Integration hängt von der physikalischen Form der Zusammensetzung sowie der Art der Reinigung, für die sie verwendet werden soll ab.

[0079] Bei Verwendung mit einem Bleichmittel sollten die Zusatzstoffe vorzugsweise über eine gute Stabilität damit verfügen. Bestimmte bevorzugte, hier genannte Reinigungszusammensetzungen sollten gemäß den gesetzlichen Anforderungen borfrei und/oder phosphatfrei sein. Der Gehalt an Zusatzstoffen bewegt sich zwischen 0,00001 Gew.-% und 99,9 Gew.-% und beträgt normalerweise 70 Gew.-% bis 95 Gew.-% der Zusammensetzungen. Der Verwendungsgrad der Gesamtzusammensetzungen kann, abhängig von der beabsichtigten Anwendung, stark variieren und beispielsweise von einigen ppm in einer Lösung bis zur so genannten „Direktanwendung“ der unverdünnten Reinigungszusammensetzung auf der zu reinigenden Fläche reichen.

[0080] Verbreitete Zusatzstoffe sind Aufbaustoffe, Tenside, Enzyme, Polymere, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, katalytische Substanzen u. ä. ohne die bereits hier definierten Stoffe als Teil der essenzielle Komponente der erfinderischen Zusammensetzungen. Andere hier genannte Zusatzstoffe können diverse aktive Inhaltsstoffe oder Spezials-substanzen wie Dispersionspolymere (z. B. von BASF oder Rohm & Haas), Farbsprenkel, Silberpflege-, Antibeschlag- und/oder Antikorrosionsmittel, Farbstoffe, Füllstoffe, Germizide, Alkalitätsquellen, hydrotrope Verbindungen, Antioxidanzien, enzymstabilisierende Mittel, „Properfumes“, Duftstoffe, Lösungsmittler, Trägersubstanzen, Verarbeitungshilfsmittel, Pigmente und für flüssige Formulierungen Lösungsmittel, die nachstehend ausführlich beschrieben werden.

[0081] In der Regel erfordern die hier genannten Wasch- oder Reinigungszusammensetzungen wie Waschmittel, Waschmitteladditive, Hartflächenreiniger, synthetische Seifen und Seifenriegel auf Seifenbasis, Weichspüler und Gewebebehandlungsflüssigkeiten, Feststoffe und Behandlungsprodukte aller Art mehrere Zusatzstoffe, auch wenn bestimmte einfach formulierte Produkte wie Bleichadditive unter Umständen nur z. B. ein Sauerstoffbleichmittel und ein Tensid gemäß Beschreibung hierin benötigen.

[0082] Reinigende Tenside – Die Fertigzusammensetzungen enthalten wünschenswerterweise ein zusätzliches Reinigungstensid. Reinigende Tenside werden ausführlich in U.S. 3,929,678, 30. Dez. 197 Laughlin, et al und in U.S. 4,29,217, 31. März 1981, Murphy, in der Reihe „Surfactant Science“, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, in „Handbook of Surfactants“. M. R. Porter, Chapman and Hall, 2nd Ed., 1994, in „Surfactants

in Consumer Products", Ed. J. Falbe, Springer-Verlag, 1987 sowie in zahlreichen Patenten, die sich auf Waschmittel beziehen und Procter & Gamble wie auch anderen Herstellern von Waschmitteln und Endverbraucherprodukten übertragen wurden.

[0083] Das hier besprochene reinigende Tensid enthält daher anionische, nonionische, zwitterionische oder amphoterische Tensidarten, die bekannt für ihre Verwendung als Reinigungssubstanzen für die Textilwäsche sind. Allerdings beinhaltet es keine völlig schaumfreien oder völlig unlöslichen Tenside (auch wenn diese als optionale Zusatzstoffe verwendet werden können). Beispiele für den Tensidtyp, der optional für die vorliegenden Zwecke in Frage kommt, sind relativ selten verglichen mit Reinigungstensiden, es kann sich jedoch z. B. um die häufig vorkommenden Weichspülersubstanzen wie Dioctadecyldimethylammoniumchlorid handeln.

[0084] Die im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung geeigneten reinigenden Tenside mit einem Vorkommen von normalerweise 1 Gew.-% bis 55 Gew.-% beinhalten zweckmäßigerweise: (1) konventionelle Alkylbenzolsulfonate; (2) Olefinsulfonate, einschließlich α -Olefinsulfonate und aus Fettsäuren und Fettestern derivierte Sulfonate; (3) Alkyl- oder Alkenylsulfosuccinate, einschließlich die Diester- und Halbestertypen sowie Sulfosuccinamate und andere Sulfonat-/Carboxylat-Tensidtypen wie die aus ethoxylierten Alkoholen und Alkanolamiden derivierten Sulfosuccinate; (4) Paraffin oder Alkansulfonat- und Alkyl- oder Alkenylcarboxysulfonat-typen, einschließlich das Produkt aus der Hinzufügung von Bisulfit zu α -Olefinen; (5) Alkyl-naphthalinsulfonate; (6) Alkylisethionate und Alkoxypropansulfonate sowie Fettsäureethylester, Fettester von ethoxylierten Isethionat- und anderen Estersulfonaten wie das Ester von 3-Hydroxypropansulfonat oder AVANEL S-Typen; (7) Benzol-, Cumol-, Toluol-, Xylol- und Naphthalinsulfonate, nützlich insbesondere wegen ihrer hydrotropen Eigenschaften; (8) Alkylethersulfonate; (9) Alkylamidsulfonate; (10) α -Sulfo-Fettsäuresalze oder -ester und innere Sulfo-Fettsäureester; (11) Alkylglycerolsulfonate; (12) Ligninsulfonate; (13) Petroleumsulfonate, auch als schwere Alkylatsulfonate bekannt; (14) Diphenyloxiddisulfonate; (15) lineare oder verzweigte Alkylsulfate oder Alkenylsulfate; (16) Alkyl- oder Alkylphenolalkoxylatsulfate und wie korrespondierenden Polyalkoxylate, auch als Alkylethersulfate bekannt, sowie die Alkenylalkoxysulfate oder Alkenylpolyalkoxysulfate; (17) Alkylamidsulfate oder Alkenylamidsulfate, einschließlich sulfatierte Alkanolamide und ihre Alkoxyate und Polyalkoxylate; (18) sulfatierte Öle, sulfatierte Alkylglycerole, sulfatierte Alkylpolyglycoside oder sulfatierte Zuckertenside; (19) Alkylalkoxycarboxylate und Alkylpolyalkoxycarboxylate, einschließlich Galacturonsäuresalze; (20) Alkylester-carboxylate und Alkenylester-carboxylate; (21) Alkyl- oder Alkenylcarboxylate, insbesondere konventionelle Seifen und α,ω -Dicarboxylate, einschließlich auch die Alkyl- und Alkenylsuccinate; (22) Alkyl- oder Alkenylamidalkoxy- und -polyalkoxycarboxylate; (23) Alkyl- und Alkenylamidocarboxylat-Tensidtypen, einschließlich die Sarcosinate, Tauride, Glycinate, Aminopropionate und Iminopropionate; (24) Ammoniumseifen, auch als Fettsäurecyanamide bekannt; (25) Alkylpolyamincarboxylate; (26) Tenside auf Phosphorbasis, einschließlich Alkyl- oder Alkenylphosphatester, Alkyletherphosphate einschließlich ihre alkoxylierten Derivate, Phosphatid-säuresalze, Alkylphosphonsäuresalze, Alkyldi(polyoxyalkylenalkanol)phosphate, amphoterische Phosphate wie Lecithine, und Phosphat/Carboxylat-, Phosphat/Sulfat- und Phosphat/Sulfonat-Typen; (27) nonionische Tenside vom Typ Pluronic und Tetric; (28) die so genannten EO/PO-Copolymere, einschließlich die Diblock- und Triblock-EPE- und -PEP-Typen; (29) Fettsäurepolyglycolester; (30) capped und non-capped Alkyl- oder Alkylphenoethoxylate, -propoxylate und -butoxylate einschließlich Fettalkoholpolyethylenglycolether; (31) Fettalkohole, insbesondere wenn sinnvoll als Tenside zur Modifizierung der Viskosität oder vorhanden als nicht in Reaktion getretene Komponenten anderer Tenside; (32) N-Alkylpolyhydroxy-Fettsäureamide, insbesondere die Alkyl-N-Alkylglucamide; (33) nichtionische, aus Mono- oder Polysacchariden derivierte Tenside oder Sorbitan, insbesondere die Alkylpolyglycoside, sowie Saccharosefettsäureester; (34) Ethylenglycol-, Propylenglycol-, Glycerol- und Polyglycerylester und ihre Alkoxyate, insbesondere Glycerolether und die Fettsäure/Glycerolmonoester und -diester; (35) Aldobionamid-tenside; (36) nonionische Alkylsuccinimid-Tensidtypen; (37) Acetylenalkoholtenside wie die SURFYNOLE; (38) Alkanolamid-tenside und ihre alkoxylierten Derivate einschließlich Fettsäurealkanolamide und Fettsäurealkanolamidpolyglycolether; (39) Alkylpyrrolidone; (40) Alkylaminoxide, einschließlich alkoxylierte oder polyalkoxylierte Aminoxide und aus Zucker derivierte Aminoxide; (41) Alkylphosphanoxide; (42) Sulfoxid-tenside; (43) amphoterische Sulfonate, insbesondere Sulfobetaine; (44) Amphotere vom Typ Betain, einschließlich Aminocarboxylat-derivierte Typen; (45) amphoterische Sulfate wie die Alkylammoniumpolyethoxysulfate; (46) Fett- und Petroleum-derivierte Alkylamine und Aminsalze; (47) Alkylimidazoline; (48) Alkylamidoamine und ihre Alkoxyat- und Polyalkoxyat-derivate; und (49) konventionelle kationische Tenside, einschließlich wasserlösliche Alkyltrimethylammoniumsalze. Darüber hinaus sind auch weniger nützliche Tensidtypen enthalten, z. B.: (50) Alkylamidoaminoxide, Carboxylate und quaternäre Salze; (51) aus Zucker derivierte Tenside, die nach einem der vorstehend genannten, konventionelleren Nichtzucker-typen modelliert sind; (52) Fluortenside; (53) Biotenside; (54) Organosilikontenside; (55) Gemin-tenside außer den vorstehend genannten Diphenyloxiddisulfonaten, einschließlich die aus Glukose derivierten; (56) Polymer-tenside einschließlich Amphopoly-carboxyglycinate; und (57) Bolaform-tenside.

[0085] Bezüglich der vorstehend genannten konventionellen Alkylbenzolsulfonate, insbesondere für im Wesentlichen lineare Typen einschließlich die, die mittels AlCl_3 - oder HF-Alkylierung hergestellt werden, reichen die geeigneten Kettenlängen von C10 bis C14. Diese linearen Alkylbenzolsulfonattenside können in den Fertigungszusammensetzungen entweder aufgrund separater Herstellung und durch Einmischung oder infolge des Vorhandenseins in einem oder mehreren Präkursoren der essenziellen Tenside mit aufgelöster Kristallinität vorkommen. Die Verhältnisse des linearen und des Alkylbenzolsulfonats mit aufgelöster Kristallinität der vorliegenden Erfindung können von 100 : 1 bis 1 : 100 variieren; typischer bei Verwendung von Alkylbenzolsulfonaten, mindestens 0,1 Gewichtsfraktion, vorzugsweise mindestens 0,25 Gewichtsfraktion, ist das Tensid mit aufgelöster Kristallinität der vorliegenden Erfindung.

[0086] Bei den obigen reinigenden Tensiden bewegt sich die Hydrophob-Kettenlänge im Allgemeinen zwischen C_8 und C_{20} , wobei Kettenlängen von C_8 - C_{18} häufig bevorzugt werden, insbesondere für Waschanwendungen in kaltem Wasser. Die Wahl der Kettenlängen und der Grad der Alkoxylierung für konventionelle Zwecke werden in den Standardtexten aufgezeigt. Wenn das reinigende Tensid ein Salz ist, kann jedes kompatible Kation vorhanden sein, einschließlich H (d. h. es ist möglich, die Säure- oder teilweise Säureform eines potenziell sauren Tensids zu verwenden), Na, K, Mg, Ammonium oder Alkanolammonium oder Kombinationen von Kationen. Gewöhnlich werden Mischungen aus reinigenden Tensiden mit unterschiedlichen Ladungen bevorzugt, insbesondere anionisch/kationische, anionisch/nichtionische, anionisch/nichtionisch/kationische, anionisch/nichtionisch/amphoterische, nichtionisch/kationische und nichtionisch/amphoterische Mischungen. Darüber hinaus kann jedes einzelne reinigende Tensid substituiert werden, häufig mit den gewünschten Ergebnissen für Kaltwäsche, durch Mischungen ansonsten ähnlicher reinigender Tenside, die sich hinsichtlich Kettenlänge, Ungesättigtheits- oder Verzweigungsgrad, Alkoxylierungsgrad (insbesondere Ethoxylierung), Einbau von Substituenten wie Ethersauerstoffatome in den Hydrophoben oder Kombinationen davon unterscheiden.

[0087] Bevorzugt unter den oben genannten reinigenden Tensiden werden: lineare Säure-, Natrium- und Ammonium- C_9 - C_{20} -Alkylbenzolsulfonate, insbesondere lineare sekundäre Natrium-Alkyl- C_{10} - C_{15} -Benzolsulfonate (1); Olefinsulfonatsalze, (2), d. h. eine Substanz, die durch reagierende Olefine hergestellt wird, insbesondere C_{10} - C_{20} - α -Olefine, mit Schwefeltrioxid und der anschließenden Neutralisierung und Hydrolyse des Reaktionsprodukts; Natrium- und Ammonium- C_7 - C_{12} -Dialkylsulfosuccinate, (3); Alkanmonosulfonate, (4), z. B. die, die durch reagierende C_8 - C_{20} - α -Olefine mit Natriumbisulfit und die, die durch reagierende Paraffine mit SO_2 und Cl_2 deriviert und anschließend mit einer Base hydrolysiert werden, um ein Random-Sulfonat zu bilden; α -Sulfo-Fettsäuresalze oder -ester, (10); Natriumalkylglycerolsulfonate, (11), insbesondere die Ether der höheren Alkohole, die aus Talg oder Kokosnussöl deriviert sind, und der synthetischen Alkohole, die aus Petroleum deriviert sind; Alkyl- oder Alkenylsulfate, (15), die primär oder sekundär, gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder nicht verzweigt sein können. Diese Verbindungen können, wenn sie verzweigt sind, zufällig oder regelmäßig sein. Sekundäre Verbindungen besitzen vorzugsweise die Formel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x(\text{CHOSO}_3^-\text{M}^+) \text{CH}_3$ oder $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_y(\text{CHOSO}_3^-\text{M}^+) \text{CH}_2\text{CH}_3$, worin x und (y + 1) ganze Zahlen mit einem Wert von mindestens 7, vorzugsweise von mindestens 9, sind, und M ein wasserlösliches Kation, vorzugsweise Natrium, darstellt. Bei ungesättigten Verbindungen werden Sulfate wie Oleylsulfat bevorzugt, während die Natrium- und Ammoniumalkylsulfate, insbesondere die, die durch die Sulfatierung von C_8 - C_{18} -Alkoholen entstehen, die beispielsweise aus Talg oder Kokosnussöl hergestellt werden, ebenfalls geeignet sind; bevorzugt werden auch die Alkyl- oder Alkenylethersulfate, (16), insbesondere die Ethoxysulfate mit einer Ethoxylierung von 0,5 Mol oder höher, vorzugsweise 0,5–8; die Alkylethercarboxylate, (19), insbesondere die EO-1-5-Ethoxycarboxylate; Seifen oder Fettsäuren (21), vorzugsweise die wasserlöslicheren Typen; Tenside vom Typ Aminosäure, (23), z. B. Sarcosinate, insbesondere Oleylsarcosinat; Phosphatester, (26); Alkyl- oder Alkylphenolethoxylate, -propoxyate und -butoxyate, (30), insbesondere die Ethoxylate „AE“, einschließlich die so genannten „narrow peaked“ Alkylethoxylate und C_6 - C_{12} -Alkylphenolalkoxyate sowie die Produkte aus aliphatischen primären oder sekundären linearen oder verzweigten C_8 - C_{18} -Alkoholen mit Ethylenoxid, im Allgemeinen 2–30 EO; N-Alkylpolyhydroxy-Fettsäureamide, insbesondere die C_{12} - C_{18} -N-Methylglucamide, (32), siehe WO 9206154, und N-Alkoxypolyhydroxy-Fettsäureamide, z. B. C_{10} - C_{18} -N-(3-Methoxypropyl)Glucamid, während N-Propyl-bis N-Hexyl- C_{12} - C_{18} -Glucamide für geringe Schaumbildung verwendet werden können; Alkylpolyglycoside, (33); Aminoxide, (40), vorzugsweise Alkyldimethylamin-N-Oxide und ihre Dihydrate; Sulfobetaine oder "Sultaine", (43); Betaine (44); und Geminitenside.

[0088] Der für die vorliegende Erfindung geeignete Gehalt an anionischen reinigenden Tensiden bewegt sich im Bereich von 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% oder höher, vorzugsweise 2 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bevorzugter 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% der Reinigungszusammensetzung.

[0089] Der für die vorliegende Erfindung geeignete Gehalt an nichtionischen reinigenden Tensiden bewegt sich im Bereich von 1% bis 40%, vorzugsweise 2% bis 30%, bevorzugter 5% bis 20%.

[0090] Die gewünschten Gewichtsverhältnisse von anionischen : nichtionischen Tensiden in Kombination betragen 1,0 : 9,0 bis 1,0 : 0,25, vorzugsweise 1,0 : 1,5 bis 1,0 : 0,4.

[0091] Der für die vorliegende Erfindung geeignete Gehalt an kationischen reinigenden Tensiden bewegt sich im Bereich von 0,1% bis 20%, vorzugsweise 1% bis 15%, obwohl auch ein wesentlich höherer Anteil, z. B. bis zu 30% oder mehr, unter Umständen sinnvoll sein kann, insbesondere in nichtionischen : kationischen (d. h. beschränkten oder anionisch freien) Formulierungen.

[0092] Vorhandene amphoterische oder zwitterionische reinigende Tenside sind in der Regel sinnvoll mit einem Gehalt zwischen 0,1 Gew.-% und 20 Gew.-% der Reinigungszusammensetzung. Häufig wird der Gehalt auf 5% oder weniger begrenzt, insbesondere wenn die amphoterische Ausführung kostspielig ist.

[0093] Reinigende Enzyme – In den vorliegenden Reinigungszusammensetzungen sind vorzugsweise Enzyme enthalten, die eine Vielzahl von Zwecken erfüllen sollen, einschließlich die Entfernung von Flecken auf Protein-, Carbohydrat- oder Triglyceridbasis aus Substraten, die Verhinderung von Verfärbungen bei der Textilwäsche sowie die Gewebewiederherstellung. Kürzliche Enzymoffenbarungen in Waschmitteln, die im Zusammenhang mit der vorliegende Erfindung nützlich sind, beinhalten Bleichmittel/Amylase/Protease-Kombinationen (EP 755,999 A; EP 756,001 A; EP 756,000 A), Chondriotinase (EP 747,469 A); Protease-Varianten (WO 96/28566 A; WO 96/28557 A; WO 96/28556 A; WO 96/25489 A), Xylanase (EP 709,452 A); Keratinase (EP 747,470 A). Lipase (GB 2,297,979 A; WO 96/16153 A; WO 96/12004 A; EP 698,659 A; WO 96/16154 A), Cellulase (GB 2,29,269 A; WO 96/27649 A; GB 2,303,147 A) und Thermitase (WO 96/28558 A). Allgemeiner beinhalten geeignete Enzyme Proteasen, Amylasen, Lipasen, Cellulasen, Peroxidasen, Xylanasen, Keratinasen, Chondriotinasen, Thermitasen, Cutinasen und Mischungen davon jeder geeigneten Herkunft, z. B. aus Gemüse und Hefe sowie tierischen, bakteriellen oder fungalen Ursprungs. Die bevorzugte Wahl wird von Faktoren wie pH-Aktivität und/oder Stabilitätsoptima, Thermostabilität und Beständigkeit gegenüber aktiven Detergenzien, Aufbaustoffen u. ä. bestimmt In dieser Hinsicht werden bakterielle oder fungale Enzyme bevorzugt, z. B. bakterielle Amylasen und Proteasen und fungale Cellulasen. Geeignete Enzyme werden auch in den US-Patenten 5,677,272, 5,679,630, 5,703,027, 5,703,034, 5,705,464, 5,707,950, 5,707,951, 5,710,115, 5,710,116, 5,710,118, 5,710,119 und 5,721,202 beschrieben.

[0094] Unter dem Begriff „reinigendes Enzym“, der hier verwendet wird, wird jedes Enzym mit einer reinigenden, Flecken entfernenden oder anderweitig vorteilhaften Wirkung in einer Reinigungszusammensetzung für die Textilwäsche, die Reinigung von harten Oberflächen oder die persönliche Pflege verstanden. Bevorzugte reinigende Enzyme sind Hydrolasen wie Proteasen, Amylasen und Lipasen. Bevorzugte Enzyme für die Textilwäsche sind u. a. Cellulasen, Lipasen und Peroxidasen. Besonders bevorzugt werden Amylasen und/oder Proteasen, einschließlich sowohl derzeit im Handel erhältliche Typen als auch verbesserte Typen, die obwohl mehr und mehr bleichmittelkompatibel durch sukzessive Verbesserungen, noch immer zu einem gewissen Grad zur Bleichmitteldeaktivierung neigen.

[0095] Enzyme werden normalerweise in einer Menge in Reinigungs- oder Reinigungsadditivzusammensetzungen eingebaut, die ausreicht, um eine „reinigungseffektive Menge“ zu liefern. Der Begriff „reinigungseffektive Menge“ bezieht sich auf jede Menge, die in der Lage ist, eine reinigende, Flecken entfernende, Schmutz entfernende, bleichende, desodorierende oder die Frische verbessernde Wirkung auf Substrate wie Gewebe, Geschirr u. ä. zu produzieren. In der Praxis enthalten derzeit im Handel erhältliche Präparate normalerweise Mengen bis zu 5 mg, häufiger 0,01 mg bis 3 mg, aktives Enzym pro Gramm der Reinigungszusammensetzung. Bei anderer Angabe umfassen die hier genannten Zusammensetzungen in der Regel 0,001 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 Gew.-% bis 1 Gew.-% eines kommerziellen Enzympräparats. Proteaseenzyme finden sich für gewöhnlich in diesen kommerziellen Präparaten in einer Menge, die ausreicht, um 0,005 bis 0,1 Anson-Aktivitätseinheiten (AU) pro Gramm Zusammensetzung zu liefern. Für bestimmte Detergenzien mag es wünschenswert sein, den Gehalt des kommerziellen Präparats an aktiven Enzymen zu erhöhen, um die Gesamtmenge von nicht katalytisch aktiven Substanzen zu minimieren und dadurch Fleckenentfernung/Filmüberzug oder andere Endergebnisse zu verbessern. In hochkonzentrierten Reinigungsformulierungen kann auch ein höherer aktiver Gehalt wünschenswert sein.

[0096] Geeignete Beispiele für Proteasen sind die Subtilisine, die aus bestimmten Stämmen von *B. subtilis* und *B. licheniformis* erhalten werden. Eine geeignete Protease erhält man aus einem Stamm von *Bacillus* mit maximaler Aktivität über den gesamten pH-Bereich von 8–12, entwickelt und vertrieben als ESPERASE® von Novo Industries A/S in Dänemark, im Folgenden „Novo“ genannt. Die Herstellung dieses Enzyms sowie analoger Enzyme wird in GB 1,243,784 an Novo beschrieben. Andere geeignete Proteasen sind ALCALASE® und SAVINASE® von Novo sowie MAXATASE® von International Bio-Synthetics, Inc., Niederlande wie auch Prote-

ase A, die in EP 130,756 A, 9. Januar 1985 offenbart wurde, und Protease B, die in EP 303,761 A, 28. April 1987 und in EP 130,756 A, 9. Januar 1985 offenbart wurde. Siehe auch eine Protease mit hohem pH-Wert aus *Bacillus* sp. NCIMB 40338, beschrieben in WO 9318140 A an Novo. Enzymatische Detergenzien, die Protease, ein oder mehrere andere Enzyme und einen reversiblen Protease-Inhibitor umfassen, werden in WO 9203529 A an Novo beschrieben. Andere bevorzugte Proteasen werden in WO 9510591 A an Procter & Gamble genannt. Auf Wunsch ist eine Protease mit verringerter Adsorption und erhöhter Hydrolyse wie in WO 9507791 an Procter & Gamble beschrieben verfügbar. Eine rekombinierte tripsinähnliche Protease für Detergenzien, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung geeignet ist, wird in WO 9425583 an Novo beschrieben.

[0097] Detaillierter ist eine besonders bevorzugte Protease, „Protease D“ genannt, eine Carbonylhydrolase-Variante mit einer Aminosäuresequenz, die nicht in der Natur vorkommt und die aus einer Präkursor-Carbonylhydrolase deriviert wird, indem eine andere Aminosäure für eine Vielzahl von Aminosäurerückständen an einer Position in besagtem Carbonylhydrolase-Äquivalent an Position +76 substituiert wird, vorzugsweise auch in Kombination mit einer oder mehreren Aminosäurerückstandspositionen die gleichbedeutend mit denen sind, die aus der Gruppe, 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 entsprechend der Nummerierung von *Bacillus amyloliquefaciens* subtilisin, ausgewählt wurden (siehe Beschreibung in WO 95/10615, veröffentlicht am 20. April 20 1995 von Genencor International).

[0098] Geeignete Proteasen werden auch in PCT-Publikationen 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, veröffentlicht am 9. November 1995 von The Procter & Gamble Company.

[0099] Amylasen, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind beispielsweise α -Amylasen, die in GB 1,296,839 an Novo beschrieben werden, RAPIDASE[®], International Bio-Synthetics, Inc. und TERMAMYL[®], Novo. FUNGAMYL[®] von Novo ist besonders zweckmäßig. Die Entwicklung von Enzymen für verbesserte Stabilität, z. B. Oxidationsbeständigkeit, ist bekannt. Siehe zum Beispiel J. Biological Chem., Vol. 260, Nr. 11, Juni 1985, S. 6518–6521. Bestimmte bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Zusammensetzungen können sich Amylasen bedienen, die eine verbesserte Stabilität in Detergenzien, insbesondere eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit, besitzen, die gegen einen Referenzpunkt von TERMAMYL[®] – mit kommerzieller Verwendung 1993 – gemessen wird. Die hier bevorzugten Amylasen sind alle „stabilitätsverbessert“ und zeichnen sich mindestens durch eine messbare Verbesserung einer oder mehrerer der folgenden Eigenschaften aus: Oxidationsbeständigkeit, z. B. gegenüber Wasserstoffperoxid/Tetraacetylenylendiamin in Pufferlösung mit einem pH-Wert von 9–10, thermische Beständigkeit, z. B. bei einer üblichen Waschtemperatur von 60°C, oder Alkalibeständigkeit, z. B. bei einem pH-Wert von 8 bis 11, gemessen gegen die oben genannte Referenzamylase. Die Stabilität kann mithilfe einer der auf dem Fachgebiet offenbarten technischen Prüfungen ermittelt werden. Siehe zum Beispiel die Referenzen, die in WO 940297 offenbart werden. Stabilitätsverbesserte Amylasen sind von Novo oder von Genencor International erhältlich. Einer Klasse im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugter Amylasen ist gemeinsam, dass sie mittels Site-directed-Mutagenese aus einer oder mehreren der *Bacillus*-Amylasen, insbesondere der *Bacillus*- α -Amylasen, deriviert werden, und zwar ungeachtet dessen, ob eine, zwei oder mehr Amylasestämme die unmittelbaren Präkursoren sind. Amylasen mit verbesserter Oxidationsbeständigkeit gegenüber der oben genannten Referenzamylase werden zur Verwendung bevorzugt, insbesondere in bleichenden, bevorzugter sauerstoffbleichenden, im Unterschied zu chlorbleichenden, hier beschriebenen Reinigungszusammensetzungen. Diese bevorzugten Amylasen beinhalten (a) eine Amylase gemäß der vorstehend integrierten WO 9402597, Novo, 3. Feb. 1994, weiter veranschaulicht durch eine Mutante, in der eine Substitution stattfindet mittels Alanin oder Threonin, vorzugsweise Threonin, des Methioninrückstands, der sich in Position 197 der *B. licheniformis* α -Amylase befindet, bekannt als TERMAMYL[®], oder die Veränderung der homologen Position einer ähnlichen Ausgangsamylase wie *B. amyloliquefaciens*, *B. subtilis* oder *B. stearothermophilus*; (b) Amylasen mit verbesserter Stabilität, die von Genencor International in einem Papier mit dem Titel „Oxidatively Resistant α -Amylases“ beschrieben wurde, das auf dem 207. American Chemical Society National Meeting vom 13.–17. März 1994 von C. Mitchinson vorgestellt wurde. Darin hieß es, dass Bleichmittel in Maschinengeschirrspülmitteln α -Amylasen deaktivieren, dass jedoch von Genencor Amylasen mit verbesserter Oxidationsbeständigkeit aus *B. licheniformis* NCIB8061 hergestellt wurden. Methionin (Met) wurde als der wahrscheinlichste Rückstand, der modifiziert wird, ermittelt. Met wurde nacheinander in den Positionen 8, 15, 197, 256, 304, 366 und 438 substituiert, was zu spezifischen Mutanten führte, wobei M197L und M197T besonders wichtig sind und M197T die am stabilsten ausgeprägte Variante darstellt. Die Stabilität wurde in CASCADE[®] und SUNLIGHT[®] gemessen; (c) im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Amyla-

sen sind Amylasevarianten mit einer zusätzlichen Modifikation in der Ausgangssubstanz, die in WO 9510603 A beschrieben werden und vom Patentinhaber, Novo, als DURAMYL[®] erhältlich sind. Andere besonders bevorzugte Amylasen mit verbesserter Oxidationsbeständigkeit sind die in WO 9418314 an Genencor International und in WO 9402597 an Novo beschriebenen Amylasen. Es kann jede andere Amylase mit verbesserter Oxidationsbeständigkeit verwendet werden, z. B. Formen, die durch Site-directed-Mutagenese aus bekannten schimärischen, hybriden oder einfachen Mutantgrundformen verfügbarer Amylasen deriviert sind. Es sind weitere bevorzugte Enzymmodifikationen erhältlich. Siehe WO 9509909 A an Novo.

[0100] Andere Amylaseenzyme werden in WO 95/26397 und in der gleichzeitig anhängigen Anmeldung von Novo Nordisk PCT/DK96/0005 (WO-A-96/23873) beschrieben. Spezifische Amylaseenzyme zur Verwendung in den Reinigungszusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind α -Amylasen, die sich durch eine spezifische Aktivität auszeichnen, die mindestens 25% höher ist als die spezifische Aktivität von Termamyl[®] in einem Temperaturbereich von 25°C bis 55°C und bei einem pH-Wert zwischen 8 und 10, gemessen mit dem Phadebas[®] α -Amylase-Aktivitätsversuch. (Dieser Phadebas[®] α -Amylase-Aktivitätsversuch wird auf den Seiten 9–10, WO 95/26397 beschrieben.) Ebenfalls hier einbezogen werden α -Amylasen, die mindestens zu 80% homolog mit den Aminosäuresequenzen in den SEQ ID-Listen in den Referenzen sind. Diese Enzyme werden vorzugsweise in Waschmittelzusammensetzungen mit einem Anteil von 0,00018% bis 0,060% Reinezym bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, vorzugsweise von 0,00024% bis 0,048% Reinezym bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung eingebaut.

[0101] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung sind sowohl bakterielle als auch fungale Cellulasen zweckmäßig, vorzugsweise mit einem pH-Optimum zwischen 5 und 9,5. U.S. 4,435,307, Barbesgaard et al, 6. März 1984 offenbart geeignete fungale Cellulasen aus *Humicola insolens* oder dem *Humicola*-Stamm DSM1800 oder einem Cellulase 212 produzierenden Pilz, der zur Gattung *Aeromonas* gehört, sowie Cellulase, extrahiert aus der Hepatopankreas eines Schalentiers, *Dolabella Auricula Solander*. Geeignete Cellulasen werden auch in GB-A-2.075.028, GB-A-2.095.275 und DE-OS-22 47 832 offenbart. CAREZYME[®] und CELLUZYME[®] (Novo) sind besonders zweckmäßig. Siehe auch WO 9117243 A an Novo.

[0102] Geeignete Lipaseenzyme für Reinigungszwecke sind diejenigen, die von Mikroorganismen der Pseudomonas-Gruppe wie *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154 produziert werden, die in GB 1,372,034 offenbart werden. Siehe auch die Lipasen in der japanischen Patentanmeldung 53,20487, die am 24. Feb. 1978 offen gelegt wurde. Diese Lipase ist erhältlich bei Amano Pharmaceutical Co. Ltd., Nagoya, Japan unter dem Handelsnamen Lipase P „Amano“ oder „Amano-P“. Andere geeignete kommerzielle Lipasen sind Amano-CES, Lipasen ex *Chromobacter viscosum*, z. B. *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB 3673 von Toyo Jozo Co., Tagata, Japan, *Chromobacter viscosum*-Lipasen von U.S. Biochemical Corp., U.S.A. und Disoynt Co., Niederlande sowie Lipasen ex *Pseudomonas gladioli*. Das Enzym LIPOLASE[®], das aus *Humicola lanuginosa* deriviert und kommerziell von Novo erhältlich ist, siehe auch EP 341,947, ist eine bevorzugte Lipase für die Verwendung der vorliegenden Erfindung. Lipase- und Amylasevarianten, die gegenüber Peroxidaseenzymen stabilisiert sind, werden in WO 9414951 A an Novo beschrieben. Siehe auch WO 9205249 und RD 94359044.

[0103] Cutinaseenzyme, die für die Verwendung der vorliegenden Erfindung geeignet sind, werden in WO 8809367 A an Genencor beschrieben.

[0104] Peroxidaseenzyme können in Verbindung mit Sauerstoffquellen, z. B. Percarbonat, Perborat, Wasserstoffperoxid usw., für „Lösungsbleichung“ oder zur Verhinderung der Übertragung von Farbstoffen oder Pigmenten, die während des Waschvorgangs aus Substraten gelöst werden, auf andere Substrate in der Waschlösung. Bekannte Peroxidasen sind Meerrettichperoxidase, Ligninase und Haloperoxidasen wie Chlor- oder Bromperoxidase. Reinigungszusammensetzungen, die Peroxidase enthalten, werden in WO 89099813 A, 19. Oktober 1989 an Novo und in WO 8909813 A an Novo offenbart.

[0105] Eine Reihe von Enzymsubstanzen und Mitteln für ihren Einbau in synthetische Waschmittelzusammensetzungen werden auch in WO 9307263 A und WO 9307260 A an Genencor International, WO 8908694 A an Novo und U.S. 3,553,139, 5. Januar 1971 an McCarty et al. offenbart. Des Weiteren werden Enzyme in U.S. 4,101,457, Place et al, 18. Juli 1978 und in U.S. 4,507,219, Hughes, 26. März 1985 offenbart. Enzymsubstanzen, die für flüssige Waschmittelformulierungen zweckmäßig sind, und ihr Einbau in diese Formulierungen werden in U.S. 4,261,868, Hora et al, 14. April 1981 offenbart. Enzyme zur Verwendung in Waschmitteln können mithilfe verschiedener Techniken stabilisiert werden. Techniken zur Enzymstabilisierung werden in U.S. 3,600,319, 17. August 1971, Gedge et al, EP 199,405 und EP 200,586, 29. Oktober 1986, Venegas offenbart und durch Beispiele erläutert. Systeme zur Enzymstabilisierung werden beispielsweise auch in U.S. 3,519,570 beschrieben. Ein zweckmäßiges *Bacillus*, sp. AC13, das Proteasen, Xylanasen und Cellulasen liefert, ist in WO

9401532 A an Novo beschrieben.

[0106] Aufbaustoffe – In den hier genannten Zusammensetzungen sind vorzugsweise Waschmittelaufbaustoffe enthalten, um beispielsweise die Kontrolle der Mineralhärte, insbesondere von Ca und/oder Mg, im Waschwasser oder die Entfernung und/oder Suspension partikulärer Verschmutzungen von Oberflächen zu unterstützen und in einigen Fällen Alkalität und/oder Pufferwirkung zu liefern. In festen Formulierungen dienen Aufbaustoffe zuweilen als Absorptionsmittel für Tenside. Alternativ können bestimmte Zusammensetzungen mit vollkommen wasserlöslichen Aufbaustoffen formuliert werden, und zwar organisch oder anorganisch, je nach beabsichtigtem Gebrauch.

[0107] Geeignete Silicataufbaustoffe sind wasserlösliche und wasserhaltige Feststofftypen, einschließlich die mit Ketten-, Schicht- oder dreidimensionaler Struktur sowie amorph-feste Silicate oder andere Typen, die beispielsweise besonders für die Verwendung in unstrukturiert-flüssigen Waschmitteln angepasst sind. Bevorzugt werden Alkalimetallsilicate, insbesondere die Flüssigkeiten und Feststoffe mit einem $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1,6 : 1 bis 3,2 : 1, einschließlich feste wasserhaltige 2-Ratio-Silicate, die von PQ Corp. unter dem Handelsnamen BRITESIL[®], z. B. BRITESIL H2O, vertrieben werden, sowie Schichtsilicate. z. B. die, die in U.S. 4,664,839, 12. Mai 1987. H. P. Rieck beschrieben werden. NaSKS-6, auch „SKS-6“ abgekürzt, ist ein kristallines, aluminiumfreies $\delta\text{-Na}_2\text{SiO}_5$ -Morphologie-Schichtsilicat, das von Hoechst vertrieben und insbesondere in granularen Waschmittelzusammensetzungen bevorzugt wird. Siehe die Herstellungsmethoden in DE-A-34 17 649 und DE-A-37 42 043. Andere Schichtsilicate wie die mit der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl zwischen 1,9 und 4, vorzugsweise 2, ist und y eine Zahl zwischen 0 und 20, vorzugsweise 0, ist, können ebenfalls oder alternativ im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Die Schichtsilicate von Hoechst beinhalten auch NaSKS-5, NaSKS-7 und NaSKS-11 als α -, β - und γ -Schichtsilicatformen. Zudem können weitere Silicate zweckdienlich sein, z. B. Magnesiumsilicat, das als Crispending-Mittel in Granulaten, als Stabilisator für Leichtmittel und als Komponente von Schaumkontrollsystemen dient.

[0108] Für die vorliegende Erfindung können sich auch synthetisierte kristalline Ionenaustauschmaterialien oder Hydrate davon eignen, die eine Kettenstruktur und eine Zusammensetzung besitzen, die durch die folgende allgemeine Formel in einer Anhydridform dargestellt wird: $x\text{M}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{M}'\text{O}$, worin M Na und/oder K und M' Ca und/oder Mg darstellt, y/x eine Zahl zwischen 0,5 und 2,0 und z/x eine Zahl zwischen 0,005 und 1,0 ist, wie in U.S. 5,427,711, Sakaguchi et al, 27. Juni 1995 aufgezeigt wird.

[0109] Aluminiumsilicataufbaustoffe wie Zeolithe sind besonders zweckmäßig in granularen Detergenzien, können aber auch in Flüssigkeiten, Pasten oder Gele eingebaut werden. Geeignet für die vorliegenden Zwecke sind die mit der empirischen Formel: $[\text{M}_z(\text{AlO}_2)_z(\text{SiO}_2)_v] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, worin z und v ganze Zahlen mit einem Wert von mindestens 6 sind, sich das Molverhältnis von z zu v im Bereich von 1,0 bis 0,5 bewegt und x eine ganze Zahl zwischen 15 und 264 darstellt. Aluminiumsilicate können kristallin oder amorph sein, natürlich vorkommen oder synthetisch deriviert sein. Eine Herstellungsmethode für Aluminiumsilicate wird in U.S. 3,985,669, Krummel, et al, 12. Oktober 1976 beschrieben. Bevorzugte synthetische kristalline Aluminiumsilicat-Ionenaustauschmaterialien sind als Zeolith A, Zeolith P (B), Zeolith X und, soweit ein Unterschied zu Zeolith P besteht, als das so genannte Zeolith MAP erhältlich. Es können natürliche Typen, einschließlich Clinoptilolit, Verwendung finden. Zeolith A besitzt die Formel: $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, worin x eine Zahl zwischen 20 und 30, insbesondere 27, ist. Dehydrierte Zeolithe (x = 0–10) können ebenfalls verwendet werden. Das Aluminiumsilicat besitzt vorzugsweise eine Partikelgröße mit einem Durchmesser von 0,1–10 Mikron.

[0110] Waschmittelaufbaustoffe an Stelle von oder zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Silicaten und Aluminiumsilicaten können optional in die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eingebaut werden, um beispielsweise die Kontrolle der Mineralhärte, insbesondere von Ca und/oder Mg, im Waschwasser oder die Entfernung partikulärer Verschmutzungen von Oberflächen zu unterstützen. Aufbaustoffe können durch eine Vielzahl von Mechanismen wirken, einschließlich die Bildung löslicher oder unlöslicher Komplexe mit Härteionen, durch Ionenaustausch sowie durch das Anbieten einer Oberfläche, die vorteilhafter für die Präzipitation von Härteionen ist als die Oberflächen von zu reinigenden Artikeln. Der Gehalt an Aufbaustoffen kann je nach Endanwendung und physikalischer Form der Zusammensetzung stark variieren. Aufgebaute Detergenzien umfassen normalerweise mindestens 1% Aufbaustoff. Flüssige Formulierungen umfassen für gewöhnlich 5% bis 50%, eher 5% bis 35% Aufbaustoff. Granulare Formulierungen umfassen in der Regel 10% bis 80%, eher 15% bis 50% Aufbaustoff bezogen auf das Gewicht der Waschmittelzusammensetzung. Ein niedrigerer oder höherer Gehalt an Aufbaustoffen wird nicht ausgeschlossen. So können beispielsweise bestimmte Waschmitteladditivformulierungen oder Formulierungen mit einem hohen Tensidgehalt nicht-aufgebaut sein.

[0111] Geeignete Aufbaustoffe im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung können aus der Gruppe bestehend aus Phosphaten und Polyphosphaten, insbesondere die Natriumsalze, Carbonate, Bicarbonate, Sesquicarbonat und Carbonatminerale außer Natriumcarbonat oder Sesquicarbonat, organische Mono-, Di-, Tri- und Tetracarboxylate, insbesondere wasserlösliche nichttensidische Carboxylate in Säure-, Natrium-, Kalium- oder Alkanolammoniumsalzform, sowie oligomere oder wasserlösliche Polymercarboxylate mit niedrigem Molekulargewicht, einschließlich aliphatische und aromatische Typen, und Phytinsäure ausgewählt werden. Diese können ergänzt werden durch Borate, z. B. zur pH-Pufferung, oder durch Sulfate, insbesondere Natriumsulfat und andere Füllstoffe oder Trägersubstanzen, die unter Umständen wichtig für die Entwicklung stabiler Waschmittelzusammensetzungen sind, die Tenside und/oder Aufbaustoffe enthalten.

[0112] Es können Aufbaustoffmischungen, auch „Aufbaustoffsysteme“ genannt, verwendet werden, die normalerweise zwei oder mehr konventionelle Aufbaustoffe umfassen, die optional durch Komplexbildner, pH-Puffer oder Füllstoffe ergänzt werden, auch wenn letztgenannte im Allgemeinen bei der Mengenbeschreibung der hier genannten Substanzen separat gezählt werden. Im Hinblick auf die relativen Mengen von Tensid und Aufbaustoff in den vorliegenden Waschmitteln werden bevorzugte Aufbaustoffsysteme in der Regel mit einem Gewichtsverhältnis von Tensid zu Aufbaustoff von 60 : 1 bis 1 : 60 formuliert. Bestimmte bevorzugte Waschmittel besitzen diesbezüglich ein Gewichtsverhältnis von 0,90 : 1,0 bis 4,0 : 1,0, bevorzugter 0,95 : 1,0 bis 3,0 : 1,0.

[0113] Waschmittelaufbaustoffe, die P enthalten und, sofern das Gesetz dies erlaubt, häufig bevorzugt werden, enthalten u. a. die Alkalimetall-, Ammonium- und Alkanolammoniumsalze von Polyphosphaten, die durch die Tripolyphosphate, Pyrophosphate, glasartige polymere Metaphosphate und Phosphonate dargestellt werden.

[0114] Geeignete Carbonat-Aufbaustoffe sind Erdalkali- und Alkalimetallcarbonate, die in der deutschen Patentanmeldung Nr. 2,321,001, die am 15. November 1973 veröffentlicht wurde, offenbart werden, obwohl Natriumbicarbonat-, Natriumcarbonat-, Natriumsesquicarbonat- und andere Carbonatminerale wie Trona oder andere gut geeignete Mehrfachsalze von Natriumcarbonat und Kalziumcarbonat wie die mit der Zusammensetzung $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, wenn wasserfrei, und selbst Kalziumcarbonate einschließlich Calcit, Aragonit und Vaterit, insbesondere Formen mit hochoberflächigen Bereichen in Bezug auf das kompakte Calcit, sinnvoll sein können, beispielsweise als „Samen“ oder zur Verwendung in synthetischen Waschmittelriegeln.

[0115] Geeignete „organische Waschmittelaufbaustoffe“, die hier zur Verwendung mit dem Alkylarylsulfonat-tensidsystem beschrieben werden, sind Polycarboxylatverbindungen, einschließlich wasserlösliche nichttensidische Dicarboxylate und Tricarboxylate. Normalerweise besitzen Aufbaustoff-Polycarboxylate eine Vielzahl von Carboxylatgruppen, vorzugsweise mindestens 3 Carboxylate. Carboxylat-Aufbaustoffe können in Säure-, teilweise neutraler, neutraler oder überbasischer Form formuliert werden. In Salzform werden Alkalimetalle wie Natrium-, Kalium- und Lithium- oder Alkanolammoniumsalze bevorzugt. Polycarboxylat-Aufbaustoffe beinhalten die Etherpolycarboxylate wie Oxydisuccinat, siehe Berg, U.S. 3,128,287, 7. April 1964 und Lamberti et al, U.S. 3,635,830, 18. Januar 1972, „TMS/TDS“-Aufbaustoffe von U.S. 4,663,071, Bush et al, 5. Mai 1987 sowie andere Ethercarboxylate einschließlich cyclische und alicyclische Verbindungen wie die, die in den U.S.-Patenten 3,923,679; 3,835,163; 4,158,635; 4,120,874 und 4,102,903 beschrieben werden.

[0116] Andere geeignete organische Waschmittelaufbaustoffe sind die Etherhydroxypolycarboxylate, Copolymere von Maleinanhydrid mit Ethylen- oder Vinylmethylether, 1,3,5-Trihydroxybenzol-2,4,6-Trisulfonsäure, Carboxymethyloxysuccinsäure, die verschiedenen Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze von Poly-Essigsäuren wie Ethylendiamintetra-Essigsäure und Nitrilotri-Essigsäure sowie Mellithsäure, Bernsteinsäure, Polymaleinsäure, Benzol 1,3,5-Tricarboxylsäure, Carboxymethyloxy-Bernsteinsäure und lösliche Salze davon.

[0117] Citrate, z. B. Citronensäure und lösliche Salze davon, sind auf Grund der Verfügbarkeit aus erneuerbaren Ressourcen und der biologischen Abbaubarkeit wichtige Carboxylat-Aufbaustoffe beispielsweise für flüssige Universalwaschmittel. Citrate können auch in granularen Zusammensetzungen verwendet werden, insbesondere in Verbindung mit Zeolith und/oder Schichtsilicaten. Oxydisuccinate sind in solchen Zusammensetzungen und Kombinationen ebenfalls besonders geeignet.

[0118] Wenn zulässig und insbesondere der Formulierung von Riegeln, die für Handwäscheanwendungen bestimmt sind, können Alkalimetallphosphate wie Natriumtripolyphosphate, Natriumpyrophosphat und Natriumorthophosphat verwendet werden. Phosphonat-Aufbaustoffe wie Ethan-1-hydroxy-1,1-diphosphonat und andere bekannte Phosphonate, z. B. die von U.S. 3,159,581; 3,213,030; 3,422,021; 3,400,148 und 3,422,137, können ebenfalls verwendet werden und besitzen unter Umständen wünschenswerte Antiscaling-Eigenschaften.

ten.

[0119] Bestimmte reinigende Tenside oder ihre kurzkettigen Homologe haben auch Aufbaustoffwirkung. Für eindeutige Formelerklärungszwecke werden diese Substanzen, wenn sie Tensidfähigkeit besitzen, als reinigende Tenside zusammengefasst. Bevorzugte Typen für Aufbaustofffunktionen werden dargestellt durch: 3,3-dicarboxy-4-oxa-1,6-hexanedioate und die verwandten Verbindungen, die in U.S. 4,566,984, Bush, 28. Januar 1986 offenbart werden. Bernstoffsäure-Aufbaustoffe beinhalten die C₅-C₂₀-Alkyl- und Alkenyl-Bernstoffsäuren und Salze davon. Zu den Succinat-Aufbaustoffen gehören auch: Laurylsuccinat, Myristylsuccinat, Palmitylsuccinat, 2-Dodecenylsuccinat (bevorzugt), 2-Pentadecenylsuccinat u. ä. Laurylsuccinate werden in der europäischen Patentanmeldung 86200690.5/0,200,263, die am 5. November 1986 veröffentlicht wurde, beschrieben. Fettsäuren, z. B. C₁₂-C₁₈-Monocarboxylsäuren, können ebenfalls als Tensid/Aufbaustoff-Substanzen allein oder in Verbindung mit den vorstehend genannten Aufbaustoffen, insbesondere Citrat und/oder die Succinat-Aufbaustoffe, in die Zusammensetzungen eingebaut werden, um eine zusätzliche Aufbaustoffaktivität zu erzielen. Andere geeignete Polycarboxylate werden in U.S. 4,144,226, Crutchfield et al, 13. März 1979 und in U.S. 3,308,067, Diehl, 7. März 1967 offenbart. Siehe auch Diehl, U.S. 3,723,322.

[0120] Andere Typen von anorganischen Aufbaustoffsubstanzen, die Verwendung finden können, besitzen die Formel (M_x)_iCa_y(CO₃)_z, worin x und i ganze Zahlen zwischen 1 und 15 sind, y eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 und z eine ganze Zahl zwischen 2 und 25 ist, M_i Kationen darstellt, von denen mindestens eines wasserlöslich ist, und die Gleichung $\sum_{i=1}^{15} (x_i \text{ multipliziert mit der Valenz von } M_i) + 2y = 2z$ erfüllt ist, so dass die Formel eine neutrale oder „ausgewogene“ Ladung besitzt. Diese Aufbaustoffe werden hier als „Mineralaufbaustoffe“ bezeichnet. Beispiele für diese Aufbaustoffe, ihre Verwendung und ihre Herstellung finden sich im US-Patent 5,707,959. Eine weitere geeignete Klasse von anorganischen Aufbaustoffen stellen die Magnesiumsilicate dar; siehe WO 97/0179.

Sauerstoffbleichmittel

[0121] Bevorzugte Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung umfassen als einige oder alle Wasch- oder Reinigungszusatzstoffe ein „Sauerstoffbleichmittel“. Bei den Sauerstoffbleichmitteln, die in der vorliegenden Erfindung zweckmäßig sind, kann es sich um jedes der Oxidationsmittel handeln, die bekannt sind im Zusammenhang mit Waschanwendungen, Reinigungsanwendungen für harte Oberflächen, Maschinengeschirrspülen oder Zahnreinigung. Es werden Sauerstoffbleichmittel oder Mischungen davon bevorzugt, auch wenn andere Oxidationsbleichmittel wie Sauerstoff, ein enzymatisches Wasserstoffperoxid produzierendes System oder Hypohalite wie Chlorbleichmittel ebenfalls Verwendung finden können.

[0122] Häufig eingesetzte Sauerstoffbleichmittel vom Typ Persauerstoff sind Wasserstoffperoxid, anorganische Peroxohydrate, organische Peroxohydrate und die organischen Peroxysäuren, einschließlich hydrophile und hydrophobe Mono- oder Diperoxysäuren. Hierbei kann es sich um Peroxycarboxylsäuren, Peroxyimidsäuren, Amidperoxycarboxylsäuren oder ihre Salze einschließlich die Calcium-, Magnesium- oder Mischkationensalze handeln. Persäuren verschiedener Arten können sowohl in freier Form als auch als Präkursoren, bekannt als „Bleichaktivatoren“ oder „Bleichpromotoren“, verwendet werden, die in Kombination mit einer Wasserstoffperoxidquelle perhydrolysieren, um die korrespondierende Persäure freizusetzen.

[0123] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung sind als Sauerstoffbleichmittel ebenfalls geeignet die anorganischen Peroxide wie Na₂O₂, Superoxide wie KO₂, organische Hydroperoxide wie Cumol-Hydroperoxid und t-Butyl-Hydroperoxid und die anorganischen Peroxosäuren und ihre Salze wie die Peroxoschwefelsäuresalze, insbesondere die Kaliumsalze der Peroxoschwefelsäure und, bevorzugter, der Peroxomonoschwefelsäure einschließlich die kommerzielle Tripelsalzform, die von DuPont als OXONE vertrieben wird, sowie alle äquivalenten, im Handel erhältlichen Formen wie CUROX von Akzo oder CAROAT von Degussa. Bestimmte organische Peroxide wie Dibenzoylperoxid können zweckmäßig sein, insbesondere als Additive anstatt als primäres Sauerstoffbleichmittel.

[0124] Gemischte Sauerstoffbleichsysteme sind im Allgemeinen zweckmäßig, da es sich um Mischungen aus Sauerstoffbleichmitteln mit den bekannten Bleichaktivatoren, organischen Katalysatoren, enzymatischen Katalysatoren und Mischungen davon handelt. Darüber hinaus können solche Mischungen des Weiteren Weißmacher, Photobleichmittel und Farbstoffübertragungsinhibitoren von auf dem Fachgebiet wohlbekannten Typen beinhalten.

[0125] Bevorzugte Sauerstoffbleichmittel sind die Peroxohydrate, auch als Peroxyhydrate oder Peroxohydrate bekannt. Hierbei handelt es sich um organische oder, häufiger, anorganische Salze, die in der Lage sind,

ohne Weiteres Wasserstoffperoxid freizusetzen. Peroxohydrate sind die geläufigsten Beispiele für „Wasserstoffperoxidquelle“-Substanzen und umfassen die Perborate, Percarbonate, Perphosphate und Persilicate. Geeignete Peroxohydrate sind Natriumcarbonat-Peroxyhydrat und äquivalente kommerzielle „Percarbonat“-Bleichmittel sowie die so genannten Natriumperborathydrate, von denen „Tetrahydrat“ und „Monohydrat“ bevorzugt werden. Natriumpyrophosphat-Peroxyhydrat kann jedoch ebenfalls verwendet werden. Viele dieser Peroxohydrate sind in verarbeiteten Formen mit Beschichtungen wie Silicat- und/oder Borat- und/oder Wachsubstanzen und/oder Tensiden erhältlich oder besitzen Partikelgeometrien wie kompakte Kugeln, die die Lagerstabilität verbessern. Mittels organischer Peroxohydrate kann Harnstoff-Peroxyhydrat im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ebenfalls zweckmäßig sein.

[0126] Percarbonat-Bleichmittel enthalten beispielsweise trockene Partikel mit einer durchschnittlichen Partikelgröße zwischen 500 Mikrometer und 1.000 Mikrometer, wobei nicht mehr als 10 Gew.-% der Partikel kleiner als 200 Mikrometer und nicht mehr als 10 Gew.-% der Partikel größer als etwa 120 Mikrometer sind. Percarbonate und Perborate sind im Handel gut erhältlich, zum Beispiel von FMC, Solvay und Tokai Denka.

[0127] Organische Percarboxylsäuren, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung als Sauerstoffbleichmittel geeignet sind, beinhalten Magnesiummonoperoxyphthalat-Hexahydrat, das von Interox erhältlich ist, m-Chlorperbenzoesäure und ihre Salze, 4-nonylamin-4-oxoperoxybuttersäure und Diperoxydodecandisäure und ihre Salze. Diese Bleichmittel werden in U.S. 4,483,781, der U.S.-Patentanmeldung 740,446, Burns et al, eingereicht am 3. Juni 198, in EP-A 133,354, veröffentlicht am 20. Februar 1985, und in U.S. 4,412,934 offenbart. Organische Percarboxylsäuren, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung zweckmäßig sind, enthalten eine, zwei oder mehr Peroxygruppen und können aliphatisch oder aromatisch sein. Zu den besonders bevorzugten Sauerstoffbleichmitteln gehört auch auch die 6-nonylamino-6-oxoperoxy-Caprone Säure (NAPAA), die in U.S. 4,634,551 beschrieben wird.

[0128] Eine ausführliche und umfassende Liste geeigneter Sauerstoffbleichmittel, einschließlich anorganische Peroxohydrate, organische Peroxohydrate und die organischen Peroxysäuren, einschließlich hydrophile und hydrophobe Mono- oder Diperoxysäuren, Peroxycarboxylsäuren, Peroxyimidsäuren, Amidoperoxy-carboxylsäuren oder ihre Salze einschließlich die Calcium-, Magnesium- oder Mischkationsalze, liefern die US-Patente 5,622,646 und 5,686,014.

[0129] Weitere im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung geeignete Persäuren und Bleichaktivatoren finden sich in der Familie der Imidopersäuren und Imido-Bleichaktivatoren. Hierbei handelt es sich um die Phthaloylimidoperoxy-Caprone Säure und verwandte Arylimido-substituierte und Acyloxy-Stickstoff-Derivate. Verzeichnisse dieser Verbindungen, Präparate und ihrer Integration in Waschmittelzusammensetzungen einschließlich Granulate und Flüssigkeiten bieten U.S. 5,487,818; U.S. 5,470,988, U.S. 5,466,825; U.S. 5,419,846; U.S. 5,415,796; U.S. 5,391,324; U.S. 5,328,634; U.S. 5,310,934; U.S. 5,279,757; U.S. 5,246,620; U.S. 5,245,075; U.S. 5,294,362; U.S. 5,423,998; U.S. 5,208,340; U.S. 5,132,431 und U.S. 5,087,385.

[0130] Zweckmäßige Diperoxysäuren sind beispielsweise 1,12-Diperoxydodecanedinsäure (DPDA), 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxybrassyssäure, Diperoxysebacinsäure und Diperoxyisophthalsäure, 2-decyldiperoxybutan-1,4-dioische Säure und 4,4'-sulphonylbisperoxybenzoesäure.

[0131] Allgemeiner gefasst basieren die Begriffe „hydrophil“ und „hydrophob“, die hier in Verbindung mit Sauerstoffbleichmitteln, insbesondere den Persäuren, und mit Bleichaktivatoren verwendet werden, in erster Linie darauf, ob ein bestimmtes Sauerstoffbleichmittel wirksam unechte Farbstoffe in Lösung bleicht und dadurch das Vergrauen und Verfärben des Gewebes verhindert und/oder hydrophilere Flecken wie Tee, Wein und Grapefruitsaft entfernt – in diesem Fall wird der Begriff „hydrophil“ verwendet. Wenn das Sauerstoffbleichmittel oder der Bleichaktivator eine starke Flecken entfernende, die Weiße verbessernde oder reinigende Wirkung auf „Schmuddelschmutz“, fettige, karotenoide oder andere hydrophobe Verschmutzungen besitzt, wird der Begriff „hydrophob“ verwendet.

[0132] Diese Begriffe sind auch anwendbar, wenn sie sich auf Persäuren oder Bleichaktivatoren beziehen, die in Verbindung mit einer Wasserstoffperoxidquelle verwendet werden. Die aktuellen kommerziellen Bezugspunkte für die hydrophile Leistung von Sauerstoffbleichsystemen sind: TAED oder Peressigsäure für den Vergleich von hydrophiler Bleichung. NOBS oder NAPAA sind die entsprechenden Bezugspunkte für hydrophobe Bleichung. Die Begriffe „hydrophil“, „hydrophob“ und „hydrotrop“ in Bezug auf Sauerstoffbleichmittel einschließlich Persäuren und hier ausgedehnt auf Bleichaktivatoren wurden auch etwas enger gefasst in der Literatur verwendet. Siehe insbesondere Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 4., S. 284–285. Diese Referenz liefert eine chromatographische Verweilzeit und eine Reihe von Kriterien auf der Ba-

sis kritischer Mizellenkonzentrationen und ist hilfreich bei der Identifizierung und/oder Charakterisierung bevorzugter Unterklassen von hydrophoben, hydrophilen und hydrotropen Sauerstoffbleichmitteln und Bleichaktivatoren, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können.

Bleichaktivatoren

[0133] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung zweckmäßige Bleichaktivatoren sind Amide, Imide, Ester und Anhydride. Gewöhnlich ist mindestens eine substituierte oder unsubstituierte Acyl-Einheit vorhanden, covalent ebunden an eine Austrittsgruppe wie in der Struktur R-C(O)-L. In einer bevorzugten Anwendungsweise werden Bleichaktivatoren mit einer Wasserstoffperoxidquelle wie den Perboraten oder Percarbonaten in einem einzigen Produkt kombiniert. Praktischerweise führt das Einzelprodukt zur In-situ-Produktion in wässriger Lösung (d. h. während des Waschvorgangs) der Percarboxylsäure, die dem Bleichaktivator entspricht. Das Produkt selbst kann wasserhaltig sein, z. B. ein Pulver, vorausgesetzt, dass das Wasser in Menge und Mobilität kontrolliert wird, so dass die Lagerstabilität akzeptabel ist. Alternativ kann es sich bei dem Produkt auch um einen wasserfreien Feststoff und eine Flüssigkeit handeln. In einem anderen Modus ist der Bleichaktivator oder die Sauerstoffbleiche in einem Vorbehandlungsprodukt, z. B. einem Fleckenstift, eingebaut; verschmutzte, vorbehandelte Substrate können dann weiteren Behandlungen, beispielsweise einer Wasserstoffperoxidquelle, unterzogen werden. Im Hinblick auf die obige Bleichaktivatorstruktur RC(O)L handelt es sich bei dem Atom in der Austrittsgruppe, das sich mit der Persäure bildenden Acyl-Einheit R(C)O- verbindet, in der Regel um O oder N. Bleichaktivatoren können Persäure bildende Einheiten ohne Ladung oder mit positiver oder negativer Ladung und/oder Austrittsgruppen ohne Ladung oder mit positiver oder negativer Ladung besitzen. Es können eine oder mehrere Persäure bildende Einheiten oder Austrittsgruppen vorhanden sein. Siehe z. B. U.S. 5,595,967, U.S. 5,561,235, U.S. 5,560,862 oder das Bis-(peroxy-carbon)-System von U.S. 5,534,179. Mischungen aus geeigneten Bleichaktivatoren sind ebenfalls möglich. Bleichaktivatoren können mit elektronenabgebenden oder elektronenspendenden Einheiten entweder in der Austrittsgruppe oder in der/den Persäure bildenden Einheit/Einheiten substituiert werden, wodurch sich ihre Reaktivität ändert und sie mehr oder weniger geeignet für bestimmte pH-Werte oder Waschsituationen gemacht werden. So verbessern beispielsweise elektronenziehende Gruppen wie NO₂ die Wirksamkeit von Bleichaktivatoren, die zur Verwendung in Waschsituationen mit einem milden pH-Wert (z. B. von ca. 7,5 bis ca. 9,5) bestimmt sind.

[0134] Eine ausführliche und umfassende Offenbarung geeigneter Bleichaktivatoren und Austrittsgruppen sowie eine Anleitung zur Bestimmung geeigneter Aktivatoren finden sich in den US-Patenten 5,686,014 und 5,622,646.

[0135] Kationische Bleichaktivatoren beinhalten quaternäre Carbamat-, quaternäre Carbonat-, quaternäre Ester- und quaternäre Amidtypen, die eine Reihe von kationischen Peroxyimid-, Peroxycarbon- oder Peroxycarboxylsäuren für die Wäsche liefern. Eine analoge, jedoch nichtkationische Palette an Bleichaktivatoren steht zur Verfügung, wenn quaternäre Derivate nicht erwünscht sind. Detaillierter ausgedrückt beinhalten kationische Aktivatoren quaternäre Ammonium-substituierte Aktivatoren von WO 96-06915, U.S. 4,75,015 und 4,397,757, EP-A-284292, EP-A-331,229 und EP-A-03520. Ebenfalls zweckmäßig sind kationische Nitrile, die in EP-A-303,520 sowie in der europäischen Patentspezifikation 458,396 und 464,880 offenbart werden. Weitere Nitriltypen besitzen elektronenziehende Substituenten, die in U.S. 5,591,378 beschrieben sind.

[0136] Weitere Offenbarungen von Bleichaktivatoren enthalten GB 836,988; 864,798; 907,356; 1,003,310 und 1,519,351; das deutsche Patent 3,337,921; EP-A-0185522; EP-A-0174132; EP-A-0120591; die U.S.-Patente Nr. 1,246,339; 3,332,882; 4,128,494; 4,412,934 und 4,675,393. Das Phenolsulfonatester von Alkanoylaminosäuren wird in U.S. 5,523,434 offenbart. Geeignete Bleichaktivatoren sind alle acetylierten Diamintypen, und zwar unabhängig davon ob sie von ihrem Wesen her hydrophil oder hydrophob sind.

[0137] Von den oben genannten Klassen von Bleichpräkursoren sind die bevorzugten Klassen die Ester, einschließlich Acylphenolsulfonate, Acylalkylphenolsulfonate oder Acyloxybenzolsulfonate (OBS-Austrittsgruppe), die Acylamide und die quaternären Ammonium-substituierten Persäurepräkursoren einschließlich die kationischen Nitrile.

[0138] Die bevorzugten Bleichaktivatoren sind N,N,N'-Tetraacetylenylendiamin (TAED) oder jeder ihrer nahen Verwandten einschließlich die Triacetyl- oder andere unsymmetrische Derivate. TAED und die acetylierten Kohlenhydrate wie Glucosepentaacetat und Tetraacetylxylose sind bevorzugte hydrophile Bleichaktivatoren. Abhängig von der Anwendung besitzt Acetyltriethylcitrat, eine Flüssigkeit, ebenfalls eine gewisse Eignung, genauso wie Phenylbenzoat.

[0139] Bevorzugte hydrophobe Bleichaktivatoren sind Natriumnonanoyloxybenzolsulfonat (MOBS oder SNOBS), N-(Alkanoyl)Aminoalkanoyloxybenzolsulfonate wie 4-[N-(Nonanoyl)Aminohexanoyloxy]-Benzolsulfonat oder (NACA-OBS), die im US-Patent 5,534,642 und in EPA 0 355 384 A1 beschrieben werden, substituierte Amidtypen, die im Folgenden ausführlich behandelt werden, wie Aktivatoren, die mit NAPAA verwandt sind, und Aktivatoren, die mit bestimmten Imidopersäure-Bleichmitteln verwandt sind. Eine Beschreibung findet sich beispielsweise im U.S.-Patent 5,061,807, ausgestellt am 29. Oktober 1991 und erteilt an die Hoechst Aktiengesellschaft in Frankfurt, und in der offen gelegten japanischen Patentanmeldung (Kokai) Nr. 4-28799.

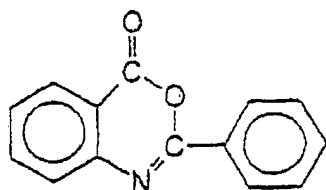
[0140] Eine weitere Gruppe von Persäuren und Bleichaktivatoren im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf die, die von acyclischen Imidoperoxycarboxylsäuren und Salzen davon (siehe US-Patent 5,415,796) und cyclischen Imidoperoxycarboxylsäuren und Salzen davon (siehe die US-Patente 5,061,807, 5,132,431, 5,654,269, 5,246,620, 5,419,864 und 5,438,147) ableitbar sind.

[0141] Andere geeignete Bleichaktivatoren sind Natrium-4-Benzoyloxybenzolsulfonat (SSOBS), Natrium-1-methyl-2-benzoyloxybenzol-4-sulfonat, Natrium-4-methyl-3-benzoyloxybenzoat (SPCC), Trimethylammoniumtoluoyloxybenzolsulfonat oder Natrium 3,5,5-Trimethylhexanoyloxybenzolsulfonat (STHOBS).

[0142] Bleichaktivatoren können in einer Menge von bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1–10 Gew.-% der Zusammensetzung verwendet werden, auch wenn ein höherer Gehalt, 40% oder mehr, beispielsweise in hochkonzentrierten Bleichadditivprodukten oder Formen, die für geräteautomatisiert Dosierung bestimmt sind, ebenfalls akzeptabel ist.

[0143] Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren, die sich im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung eignen, sind Amid-substituiert. Eine ausführliche und umfassende Offenbarung dieser Aktivatoren findet sich in den US-Patenten 5,686,014 und 5,622,646.

[0144] Andere zweckmäßige Aktivatoren, die in U.S. 4,966,723 offenbart werden, sind vom Typ Benzoxazin, z. B. ein C_6H_4 -Ring, an den in den 1,2-Positionen eine Einheit $-C(O)OC(R^1)=N-$ annelliert ist. Ein besonders bevorzugter Aktivator vom Typ Benzoxazin ist:



[0145] Je nach Aktivator und genauer Anwendung können gute Bleichergebnisse mit Bleichsystemen erzielt werden, die einen pH-Wert während des Gebrauchs zwischen 6 und 13, vorzugsweise 9,0 und 10,5, besitzen. In der Regel werden beispielsweise Aktivatoren mit elektronenziehenden Einheiten für fast neutrale oder subneutrale pH-Bereiche verwendet. Zur Sicherstellung eines solchen pH-Werts können Laugen und Puffersubstanzen eingesetzt werden.

[0146] Acyllactam-Aktivatoren sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung äußerst zweckmäßig, insbesondere die Acylcaprolactame (siehe z. B. WO 94-28102 A) und die Acylvalerolactame (siehe U.S. 5,503,639). Siehe auch U.S. 4,545,784, das Acylcaprolactame offenbart, einschließlich Benzoylcaprolactam, das in Natriumperborat adsorbiert wird. In bestimmten bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung werden NOBS, Lactam-Aktivatoren, Imid-Aktivatoren oder Amid-funktionale Aktivatoren, insbesondere die hydrophoberen Derivate, wünschenswerterweise mit hydrophilen Aktivatoren wie TAED kombiniert, wobei sich das Gewichtsverhältnis von hydrophobem Aktivator zu TAED im Bereich von 1 : 5 bis 5 : 1, vorzugsweise 1 : 1, bewegt. Andere geeignete Lactam-Aktivatoren sind alpha-modifiziert, siehe WO 96-22350 A1, 25. Juli 1996. Lactam-Aktivatoren, insbesondere die hydrophoberen Typen, werden wünschenswerterweise in Kombination mit TAED verwendet, wobei sich das Gewichtsverhältnis von Amidoderivierten oder Caprolactam-Aktivatoren zu TAED für gewöhnlich zwischen 1 : 5 und 5 : 1, vorzugsweise 1 : 1, bewegt. Siehe auch die Bleichaktivatoren mit cyclischer Amidin-Austrittsgruppe, die in U.S. 5,552,556 offenbart werden.

[0147] Einige Beispiele für weitere Aktivatoren, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung zweckmäßig sind, finden sich in U.S. 4,915,854, U.S. 4,412,934 und 4,634,551. Der hydrophobe Aktivator Nonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS) und der hydrophile Aktivator Tetraacetylethylendiamin (TAED) sind typisch, und Mischungen davon können ebenfalls verwendet werden.

[0148] Weitere hier geeignete Aktivatoren werden in U.S. 5,545,349 genannt.

Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren

[0149] Auf Wunsch können die bleichenden Verbindungen mittels einer Manganverbindung katalysiert werden. Diese Verbindungen sind wohlbekannt auf dem Fachgebiet und beinhalten beispielsweise die Katalysatoren auf Manganbasis, die in U.S. Pat. 5,246,621, U.S. Pat. 5,244,594; U.S. Pat. 5,194,416; U.S. Pat. 5,114,606 und den europäischen Patentanmeldungsveröffentlichungen Nr. 549,271 A1, 549,272 A1, 544,440 A2 und 544,490 A1 offenbart werden. Bevorzugte Beispiele für diese Katalysatoren sind $\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{u-O})_3(1,4,7\text{-Trimethyl-1,4,7-Triazacyclononan})_2(\text{PF}_6)_2$, $\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan})_2(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_6(1,4,7\text{-triazacyclononan})_4(\text{ClO}_4)_4$, $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{IV}}_4(\text{u-O})_1(\text{u-OAc})_2(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan})_2(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Mn}^{\text{IV}}(1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan})\text{-}(\text{OCH}_3)_3(\text{PF}_6)$ und Mischungen davon. Andere Bleichkatalysatoren auf Metallbasis werden in den U.S.-Patenten 4,430,243, 5,114,611 5,622,646 und 5,686,014 offenbart. Der Gebrauch von Mangan mit verschiedenen komplexen Liganden zur Verbesserung der Bleichleistung wird auch in den folgenden US-Patenten behandelt: 4,728,455; 5,284,944; 5,246,612; 5,256,779; 5,280,117; 5,274,147; 5,153,161 und 5,227,084.

[0150] Es sind Kobalt-Bleichkatalysatoren bekannt, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung geeignet sind und beispielsweise in M. L. Tobe, „Base Hydrolysis of Transition-Metal Complexes“, Adv. Inorg. Bioinorg. Mech., (1983), 2, S. 1–94 beschrieben werden. Der am meisten bevorzugte und hier geeignete Kobaltkatalysator beinhaltet Kobaltpentaaminacetatsalze mit der Formel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]T_y$, worin „OAc“ eine Acetateinheit darstellt und „T_y“ ein Anion ist, und insbesondere Kobaltpentaaminacetatchlorid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]\text{Cl}_2$ 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 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{NO}_3)_2$ (hier „PAC“). Diese Kobaltkatalysatoren werden ohne Weiteres mit bekannten Verfahren hergestellt, die zum Beispiel im Tobe-Artikel und den darin zitierten Verweisen sowie im U.S.-Patent 4,810,410 an Diakun et al., ausgestellt am 7. März 1989, erläutert werden.

[0151] Die hier genannten Zusammensetzung können geeigneterweise als Bleichkatalysator auch die Klasse von Übergangsmetallkomplexen eines makropolycyclischen starren Ligands enthalten. Der Begriff „makropolycyclischer starrer Ligand“ wird manchmal auch mit „MRL“ abgekürzt. Ein zweckmäßiger MRL ist $[\text{MnByclamCl}_2]$, wobei „Byclam“ (5,12-dimethyl-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexadecan) ist. Die verwendete Menge ist eine katalytisch wirksame Menge, geeigneterweise 1 ppb oder mehr, z. B. bis zu 99,9%, eher 0,001 ppm oder mehr, vorzugsweise 0,05 ppm bis 500 ppm (worin „ppb“ die Teile pro Milliarde auf das Gewicht bezogen und „ppm“ die Teile pro Million auf das Gewicht bezogen bezeichnet).

[0152] Praktischerweise und ohne Einschränkung können die hier beschriebenen Zusammensetzungen und Reinigungsprozesse angepasst werden um mindestens ein Teil pro 100 Millionen der aktiven Bleichkatalysatorart im wässrigen Waschmedium zur Verfügung zu stellen, und liefern vorzugsweise 0,01 ppm bis 25 ppm, bevorzugter 0,05 ppm bis 10 ppm und am meisten bevorzugt 0,1 ppm bis 5 ppm der Bleichkatalysatorart in der Waschflüssigkeit. Um diese Werte in der Waschflüssigkeit eines automatischen Waschprozesses zu erreichen, umfassen hier typische Zusammensetzungen 0,0005% bis 02%, bevorzugter 0,004% bis 0,08%, des Bleichkatalysators, insbesondere Mangan- oder Kobaltkatalysatoren, bezogen auf das Gewicht der Reinigungszusammensetzungen.

Enzymatische Wasserstoffperoxidquellen

[0153] Abweichend von den oben erläuterten Bleichaktivatoren ist ein anderes geeignetes, Wasserstoffperoxid erzeugendes System eine Kombination aus einer C₁-C₄-Alkanoloxidase und einem C₁-C₄-Alkanol, insbesondere eine Kombination aus Methanoloxidase (MOX) und Ethanol. Diese Kombinationen werden in WO 94/03003 offenbart. Andere enzymatische Substanzen im Hinblick auf Bleichung wie Peroxidasen, Haloperoxidasen, Oxidasen, Superoxiddismutasen, Catalasen und ihre Enhancer oder, allgemeiner, Inhibitoren können als optionale Inhaltsstoffe in den Fertigungszusammensetzungen verwendet werden.

Sauerstoffüberträger und Präkursoren

[0154] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ebenfalls zweckmäßig sind die bekannten organischen Bleichkatalysatoren, Sauerstoffüberträger oder Präkursoren dafür. Diese umfassen die Verbindungen selbst und/oder ihre Präkursoren, z. B. jedes geeignete Keton für die Herstellung von Dioxiranen und/oder jedes der Heteroatom enthaltenden Analogone von Dioxiran-Präkursoren oder Dioxiranen wie Sulfonimine $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{NSO}_2\text{R}^3$ (siehe EP 446 982 A, veröffentlicht 1991) und Sulfonyloxaziridine (siehe EP 446,981 A, veröf-

fentlicht 1991). Bevorzugte Beispiele für diese Substanzen sind hydrophile oder hydrophobe Ketone, die insbesondere in Verbindung mit Monoperoxysulfaten verwendet werden, um Dioxirane in situ zu produzieren und/oder die Imine, die in U.S. 5,576,282 und den darin angegebenen Verweisen beschrieben werden. Sauerstoffbleichmittel, die vorzugsweise in Verbindung mit diesen Sauerstoffüberträgern oder Präkursoren verwendet werden, beinhalten Percarboxylsäuren und -salze, Percarbonsäuren und -salze, Peroxymono-Schwefelsäure und -salze und Mischungen davon. Siehe auch U.S. 5,360,568; U.S. 5,360,569; U.S. 5,370,826 und US 5,442,066.

[0155] Obwohl Sauerstoffbleichsysteme und/oder ihre Präkursoren unter Umständen während der Lagerung in Anwesenheit von Feuchtigkeit. Luft (Sauerstoff und/oder Kohlendioxid) und Spurenmetallen (insbesondere Rost oder einfache Salze oder kolloidale Oxide der Übergangsmetalle) und unter Lichteinfluss anfällig für Zersetzung sind, kann die Stabilität durch Hinzufügen von gewöhnlichen Maskierungsmitteln (Komplexbildnern) und/oder polymeren Dispergiermitteln und/oder einer geringen Menge an Antioxidanzien zum Bleichsystem oder Produkt verbessert werden. Siehe z. B. U.S. 5,545,349. Antioxidanzien werden häufig Waschlösungsmitteln beigefügt, die von Enzymen bis Tenside reichen. Ihr Vorhandensein ist nicht notwendigerweise inkonsistent mit der Verwendung eines Oxidationsbleichmittels. So kann beispielsweise die Einbringung einer Phasengrenze zur Stabilisierung einer offensichtlich inkompatiblen Kombination eines Enzyms und eines Antioxidans auf der einen Seite und eines Sauerstoffbleichmittels auf der anderen Seite genutzt werden. Dennoch können allgemein bekannte Substanzen Verwendung als Antioxidanzien finden (siehe z. B. die US-Patente 5686014, 5622646, 5055218, 4853143, 4539130 und 4483778). Bevorzugte Antioxidanzien sind 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxytoluol, 2,5-di-tertbutylhydrochinon und D,L-alpha-tocopherol.

[0156] Soil-Release-Polymere – Die Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung können optional ein oder mehrere Soil-Release-Polymere umfassen. Charakteristisch für Soil-Release-Polymere ist, dass sie sowohl über hydrophile Segmente verfügen, um die Oberfläche von hydrophoben Fasern wie Polyester und Nylon zu hydrophilieren, als auch über hydrophobe Segmente, um sich auf hydrophoben Fasern abzulagern und dort bis zum Abschluss des Waschvorgangs haften zu bleiben und so als Anker für die hydrophilen Segmente zu dienen. Dadurch ist es möglich, dass Flecken, die nach der Behandlung mit dem Soil-Release-Polymer auftreten, einfacher bei späteren Waschlösungsdurchgängen entfernt werden können.

[0157] Bei Verwendung umfassen die Soil-Release-Polymere im Allgemeinen 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bevorzugter 0,2 Gew.-% bis 3 Gew.-% der Zusammensetzung.

[0158] In der nachstehend aufgeführten Literatur werden Soil-Release-Polymere beschrieben, die sich für die vorliegende Erfindung eignen. U.S. 5,691,298 Gosselink et al., ausgestellt am 25. November 1997; U.S. 5,599,782 Pan et al, ausgestellt am 4. Februar 1997; U.S. 5,415,807 Gosselink et al., ausgestellt am 16. Mai 1995; U.S. 5,182,043 Morrall et al., ausgestellt am 26. Januar 1993; U.S. 4,956,447 Gosselink et al., ausgestellt am 11. September 1990; U.S. 4,976,879 Maldonado et al., ausgestellt am 11. Dezember 1990; U.S. 4,968,451 Scheibel et al., ausgestellt am 6. November 1990; U.S. 4,925,577 Borchert, Sr. et al., ausgestellt am 15. Mai 1990; U.S. 4,861,512 Gosselink, ausgestellt am 29. August 1989; U.S. 4,877,896 Maldonado et al., ausgestellt am 31. Oktober 1989; U.S. 4,702,857 Gosselink et al., ausgestellt am 27. Oktober 1987; U.S. 4,711,730 Gosselink et al., ausgestellt an 8. Dezember 1987; U.S. 4,721,580 Gosselink, ausgestellt am 26. Januar 1988; U.S. 4,000,093 Nicol et al., ausgestellt am 28. Dezember 1976; U.S. 3,959,230 Hayes, ausgestellt am 25. Mai 1976; U.S. 3,893,929 Basadur, ausgestellt am 8. Juli 1975; und die europäische Patentanmeldung 0 219 048, veröffentlicht am 22. April 1987 von Kud et al.

[0159] Weitere geeignete Soil-Release-Polymere werden in U.S. 4,201,824 Voilland et al.; U.S. 4,240,918 Lagasse et al.; U.S. 4,525,524 Tung et al.; U.S. 4,579,681 Ruppert et al.; U.S. 4,220,918; U.S. 4,787,989; EP 279,134 A, 1988 an Rhone-Poulenc Chemie; EP 457,205 A an BASF (1991) und DE 23 35 044 an Unilever N. V., 1974 beschrieben.

[0160] Clay-Schmutzentfernungsmittel/Schmutzträger – Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können optional auch wasserlösliche ethoxylierte Amine enthalten, die Clay-Schmutzentfernungsmittel- und Schmutztrageeigenschaften besitzen. Granulare Waschmittelzusammensetzungen mit diesen Verbindungen enthalten in der Regel 0.01 Gew.-% bis 10.0 Gew.-% der wasserlöslichen ethoxylierten Amine; flüssige Waschmittelzusammensetzungen enthalten für gewöhnlich 0,01% bis 5%.

[0161] Ein bevorzugtes Soil-Release- und Schmutztragemittel ist ethoxyliertes Tetraethylenpentamin. Beispiele für ethoxylierte Amine werden im U.S.-Patent 4,597,898, VanderMeer, ausgestellt am 1. Juli 1986, beschrieben. Eine weitere Gruppe bevorzugter Clay-Schmutzentfernungsmittel und Schmutzträger sind die kat-

ionischen Verbindungen, die in der europäischen Patentanmeldung 111,965, Oh and Gosselink, veröffentlicht am 27. Juni 1984, offenbart werden. Andere Clay-Schmutzentfernungsmittel/Schmutzträger, die Verwendung finden können, sind die ethoxylierten Aminpolymere, die in der europäischen Patentanmeldung 111,984, Gosselink, veröffentlicht am 27. Juni 1984, offenbart werden, die zwitterionischen Polymere, die in der europäischen Patentanmeldung 112,592, Gosselink, veröffentlicht am 4. Juli 1984, offenbart werden, und die Amino-oxide, die im U.S.-Patent 4,548,744, Connor, ausgestellt am 22. Oktober 1985, offenbart werden. Weitere Clay-Schmutzentfernungsmittel und/oder Schmutzträger, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, können ebenfalls in den hier genannten Zusammensetzungen verwendet werden. Siehe das U.S.-Patent 4,891,160, VanderMeer, ausgestellt am 2. Januar 1990, und WO 95132272, veröffentlicht am 30. November 1995. Ein anderer Typ des bevorzugten Schmutzträgers beinhaltet die Carboxymethylcellulose (CMC) Substanzen. Diese Substanzen sind in Fachkreisen wohlbekannt.

[0162] Polymere Dispergiermittel – Polymere Dispergiermittel können vorteilhaft in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 7 Gew.-% in den hier genannten Zusammensetzungen verwendet werden, insbesondere in Anwesenheit von Zeolith und/oder Schichtsilikat-Aufbaustoffen. Geeignete polymere Dispergiermittel sind polymere Polycarboxylate und Polyethylenglycole, obwohl auch andere auf dem Fachgebiet bekannte polymere Dispergiermittel Verwendung finden können. Man glaubt, auch wenn man keine theoretische Einschränkung beabsichtigt, dass polymere Dispergiermittel die Gesamtleistung von Waschmittelaufbaustoffen durch Hemmung des Kristallwachstums, partikuläre Soil-Release, Peptisierung und Verhinderung der Schmutzanlagerung verbessern, wenn sie in Kombination mit anderen Aufbaustoffen (einschließlich Polycarboxylate mit niedrigerem Molekulargewicht) eingesetzt werden.

[0163] Polymere Polycarboxylat-Substanzen lassen sich durch Polymerisierung oder Copolymerisierung geeigneter ungesättigter, vorzugsweise in ihrer Säureform, herstellen. Ungesättigte monomere Säuren, die polymerisiert werden können, um geeignete polymere Polycarboxylate zu bilden, sind Acrylsäure, Maleinsäure (oder Maleinanhydrid), Fumarsäure, Itaconsäure, Aconitsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure und Methylenmalonsäure. Das Vorhandensein in den hier genannten polymeren Polycarboxylaten oder monomeren Segmenten, die keine Carboxylat-Radikale wie Vinylmethylether, Styrol, Ethylen usw. enthalten, ist geeignet, vorausgesetzt, dass diese Segmente nicht mehr als 40 Gew.-% darstellen.

[0164] Besonders geeignete polymere Polycarboxylate können aus Acrylsäure deriviert werden. Bei diesen Polymeren auf Acrylsäurebasis, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung zweckmäßig sind, handelt es sich um die wasserlöslichen Salze der polymerisierten Acrylsäure. Das durchschnittliche Molekulargewicht dieser Polymere in Säureform bewegt sich vorzugsweise zwischen 2.000 und 10.000, bevorzugter zwischen 4.000 und 7.000 und am meisten bevorzugt zwischen 4.000 und 5.000. Wasserlösliche Salze dieser Acrylsäurepolymere können beispielsweise die Alkalimetall-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze sein. Lösliche Polymere dieses Typs sind bekannte Substanzen. Die Verwendung von Polyacrylaten dieses Typs in Waschmittelzusammensetzungen wurde zum Beispiel in Diehl, U.S.-Patent 3,308,067, ausgestellt am 7. März 1967, offenbart.

[0165] Copolymere auf Acryl-/Malein-Basis können ebenfalls als bevorzugte Komponente des Dispergiermittels/Schmutzträgers eingesetzt werden. Diese Substanzen beinhalten die wasserlöslichen Salze von Copolymeren der Acrylsäure und Maleinsäure. Das durchschnittliche Molekulargewicht dieser Copolymere in Säureform bewegt sich vorzugsweise zwischen 2.000 und 100.000, bevorzugter zwischen 5.000 und 75.000, am meisten bevorzugt zwischen 7.000 und 65.000. Das Verhältnis von Acrylat- zu Maleatsegmenten in diesen Copolymeren beträgt im Allgemeinen 30 : 1 bis etwa 1 : 1, bevorzugter 10 : 1 bis 2 : 1. Wasserlösliche Salze dieser Acrylsäure-/Maleinsäure-Copolymere können beispielsweise die Alkalimetall-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze sein. Lösliche Acrylat-/Maleat-Copolymere dieses Typs sind bekannte Substanzen, die beschrieben werden in der europäischen Patentanmeldung Nr. 66915, veröffentlicht am 15. Dezember 1982, sowie in EP 193,360, veröffentlicht am 3. September 1986, das auch Polymere beschreibt, die Hydroxypropylacrylat umfassen. Weitere zweckmäßige Dispergiermittel sind die Malein-/Acryl-/Vinylalkohol-Terpolymere. Diese Substanzen werden auch in EP 193,360 offenbart, einschließlich z. B. das 45/45/10 Terpolymer des Acryl-/Malein-/Vinylalkohols.

[0166] Eine andere polymere Substanz, die einbezogen werden kann, ist Polyethylenglycol (PEG). PEG kann die Leistung des Dispergiermittels an den Tag legen sowie als Clay-Schmutzentfernungsmittel/Schmutzträger fungieren. Das typische Molekulargewicht für diese Zwecke liegt zwischen 500 und 100.000, vorzugsweise zwischen 1.000 und 50.000, am meisten bevorzugt zwischen 1.500 und 10.000.

[0167] Polyaspartat- und Polyglutamat-Dispergiermittel können ebenfalls verwendet werden, insbesondere in

Verbindung mit Zeolith-Aufbaustoffen. Dispergiermittel wie Polyaspartat besitzen vorzugsweise ein (durchschn.) Molekulargewicht von 10.000.

[0168] Andere Polymertypen, die unter Umständen aufgrund der biologischen Abbaubarkeit der verbesserten Bleichstabilität oder der Reinigungszwecke wünschenswerter sind, beinhalten verschiedene Terpolymere und hydrophob modifizierte Copolymere, einschließlich die, die von Rohm & Haas, BASF Corp., Nippon Shokubai und anderen Herstellern für alle Arten von Wasserbehandlungs-, Textilbehandlungs- oder Reinigungsanwendungen vertrieben werden.

[0169] Aufheller – Alle optischen Aufheller oder andere aufhellende oder weiß machende Mittel, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, können in Mengen von normalerweise 0,01 Gew.-% bis 1,2 Gew.-% in die hier beschriebenen Waschmittelzusammensetzungen eingebaut werden, wenn sie für Gewebewasch- oder -behandlungsanwendungen konzipiert sind.

[0170] Spezielle Beispiele für optische Aufheller, die in den vorliegenden Zusammensetzungen geeignet sind, finden sich im U.S.-Patent 4,790,856, ausgestellt an Wixon am 13. Dezember 1988. Diese Aufheller beinhalten die PHORWHITE-Serie von Aufhellern von Verona. Andere Aufheller, die in dieser Referenz offenbart werden, sind: Tinopal UNPA, Tinopal CBS und Tinopal 5BM, erhältlich von Ciba-Geigy, Arctic White CC und Arctic White CWD, die 2-(4-styryl-phenyl)-2H-naphtho[1,2-d]triazole; 4,4'-bis-(1,2,3-triazol-2-yl)-stilbene; 4,4'-bis(styryl)bisphenyle und die Aminocoumarine. Spezielle Beispiele für diese Aufheller sind 4-methyl-7-diethyl-aminocoumarin; 1,2-bis(benzimidazol-2-yl)ethylen; 1,3-diphenyl-pyrazoline; 2,5-bis(benzoxazol-2-yl)thiophen; 2-styrylnaphtho[1,2-d]oxazol; und 2-(stilben-4-yl)-2H-naphtho[1,2-d]triazol. Siehe auch das U.S.-Patent 3,646,015, ausgestellt am 29. Februar 1972 an Hamilton.

[0171] Farbstoffübertragungsinhibitoren – Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können auch eine oder mehrere Substanzen enthalten, die während des Reinigungsprozesses wirksam die Übertragung von Farbstoffen von einem Gewebe auf ein anderes verhindern. Im Allgemeinen handelt es sich bei diesen Farbstoffübertragungsinhibitoren um Polyvinylpyrrolidonpolymere, Polyamin-N-Oxidpolymere, Copolymere von N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylimidazol, Manganphthalocyanin, Peroxidasen und Mischungen davon. Bei Verwendung umfassen diese Mittel in der Regel 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-% der Zusammensetzung, vorzugsweise 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-% und bevorzugter 0,05 Gew.-% bis 2 Gew.-%.

[0172] Chelatbildner – Die hier beschriebenen Waschmittelzusammensetzungen können optional auch einen oder mehrere Chelatbildner enthalten, insbesondere Chelatbildner für zufällige Übergangsmetalle. Häufig im Waschwasser vorkommende Chelatbildner beinhalten Eisen und/oder Mangan in wasserlöslicher, kolloidaler oder partikulärer Form, die als Oxide oder Hydroxide assoziiert werden können, oder finden sich zusammen mit Verschmutzungen wie Huminsubstanzen. Bevorzugt als Komplexbildner werden diejenigen, die diese Übergangsmetalle wirksam kontrollieren, einschließlich insbesondere die Kontrolle der Ablagerung dieser Übergangsmetalle oder ihrer Verbindungen auf Geweben und/oder die Kontrolle unerwünschter Redoxreaktionen im Waschmedium und/oder an den Schnittstellen von Gewebe oder Hartflächen. Zu diesen Komplexbildnern gehören diejenigen mit einem niedrigen Molekulargewicht sowie polymere Typen, die normalerweise mindestens ein, vorzugsweise zwei oder mehr Donatorheteroatome besitzen wie O oder N, und zur koordinativen Anlagerung an einem Übergangsmetall in der Lage sind. Verbreitete Chelatbildner können aus der Gruppe bestehend aus Aminocarboxylaten, Aminophosphonaten, polyfunktional substituierten aromatischen Chelatbildnern und Mischungen davon ausgewählt werden.

[0173] Bei Verwendung umfassen Chelatbildner im Allgemeinen 0.001 Gew.-% bis 15 Gew.-% der hier beschriebenen Waschmittelzusammensetzungen. Bevorzugter bei Verwendung umfassen Chelatbildner 0,01 Gew.-% bis 3,0 Gew.-% dieser Zusammensetzungen.

[0174] Antischaummittel – Verbindungen zur Verringerung oder Unterdrückung der Schaumbildung können in die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eingebaut werden wem dies für den beabsichtigten Gebrauch erforderlich ist, insbesondere bei der Textilwäsche in Waschmaschinen. Bei anderen Zusammensetzungen, die für die Handwäsche entwickelt wurden, kann eine starke Schaumbildung erwünscht sein, so dass sie diese Inhaltsstoffe nicht enthalten. Antischaummittel können besonders wichtig im so genannten „Hochkonzentrationsreinigungsprozess“ sein, der in U.S. 4,489,455 und 4,489,574 beschrieben wird, sowie für europäische Frontlade-Waschmaschinen.

[0175] Als Antischaummittel lassen sich eine Vielzahl von Substanzen verwenden, die auf dem Fachgebiet wohlbekannt sind. Siehe z. B. Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Volume 7, S.

430–447 (Wiley, 1979).

[0176] Die hier beschriebenen Zusammensetzungen umfassen im Allgemeinen 0% bis 10% Antischaummittel. Bei Verwendung als Antischaummittel sind Monocarboxyl-Fettsäuren und Salze davon normalerweise in Mengen von bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-%, der Waschmittelzusammensetzung vorhanden, es können jedoch auch größere Anteile verwendet werden. Vorzugsweise werden 0,01% bis 1% Silicon Antischaummittel, bevorzugter 0,25% bis 0,5%, verwendet. Diese Gewichtsprozentsätze beinhalten alle Siliciumdioxide, die in Kombination mit Polyorganosiloxan verwendet werden können, sowie alle Antischaummittel-Zusatzstoffe, die eingesetzt werden können. Monostearylphosphat-Antischaummittel werden im Allgemeinen in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% der Zusammensetzung verwendet. Kohlenwasserstoff-Antischaummittel werden normalerweise in Mengen von 0,01% bis 5,0% eingesetzt, auch wenn größere Mengen möglich sind. Die Alkohol-Antischaummittel werden in der Regel mit 0,2 Gew.-% bis 3 Gew.-% der fertigen Zusammensetzungen verwendet.

[0177] Alkoxylierte Polycarboxylate – Alkoxylierte Polycarboxylate, die aus Polyacrylaten hergestellt werden, sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung zweckmäßig, um die Leistung der Fettentfernung zu erhöhen. Diese Substanzen werden in WO 91/08281 und PCT 90/01815 auf S. 4 ff. beschrieben und hier durch Verweis aufgenommen. Chemisch gesehen umfassen diese Substanzen Polyacrylate mit einer Ethoxy-Seitenkette pro 7–8 Acrylat-Einheiten. Die Seitenketten besitzen die Formel $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, worin m den Wert 2–3 und n den Wert 6–12 hat. Die Seitenketten sind durch Ester mit der Polyacrylat-„Rückgratkette“ verbunden, um eine „Kamm“-Polymerstruktur zu bilden. Das Molekulargewicht kann variieren bewegt sich aber normalerweise zwischen 2.000 und 50.000. Diese alkoxylierten Polycarboxylate können 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-% der hier beschriebenen Zusammensetzungen umfassen.

[0178] Textilweichmacher – Verschiedene Textilweichmacher während des Waschvorgangs, insbesondere die unfühlbaren smektischen Clays des U.S.-Patents 4,062,647, Storm and Nirschl, ausgestellt am 13. Dezember 1977, sowie andere Weichmacher-Clays, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, können optional und in Mengen von normalerweise etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-% in den vorliegenden Zusammensetzungen verwendet werden, um gleichzeitig mit der Gewebereinigung einen Gewebeweichmachereffekt zu liefern. Clay-Weichmacher können in Kombination mit Amin und kationischen Weichmachern verwendet werden, die z. B. im U.S.-Patent 4,37,416. Crisp et al., 1. März 1983 und im U.S.-Patent 4,291,071, Harris et al., ausgestellt am 22. September 1961, offenbart werden. Darüber hinaus können in Verbindung mit den hier genannten Textilreinigungsmethoden bekannte Textilweichmacher, einschließlich biologisch abbaubare Typen, bei der Vorbehandlung, in der Hauptwäsche, während des Spülvorgangs sowie im Trockner eingesetzt werden.

[0179] Duftstoffe – Duftstoffe und Duftinhaltsstoffe, die in den vorliegenden Zusammensetzungen und Prozessen geeignet sind, umfassen eine Vielzahl von natürlichen und synthetischen chemischen Inhaltsstoffen, einschließlich, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Aldehyde, Ketone, Ester u. ä. Dazu gehören auch verschiedene natürliche Extrakte und Essenzen, die komplexe Mischungen aus Inhaltsstoffen umfassen können, z. B. Orangenöl, Zitronenöl, Rosenextrakt, Lavendel, Moschus, Patchouli, balsamische Essenz, Sandelholzöl, Pinienöl, Zeder u. ä. Fertige Duftstoffe umfassen in der Regel 0,01 Gew.-% bis 2 Gew.-% der hier beschriebenen Waschmittelzusammensetzungen, und die einzelnen Duftinhaltsstoffe können 0,0001% bis 90% einer fertigen Duftstoffzusammensetzung umfassen.

[0180] Einige Beispiele für Duftinhaltsstoffe, die sich im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung eignen, sind: 7-acetyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetramethylnaphthalen; Iononmethyl; Ionongammamethyl; Methlcedrylon; Methylidihydrojasmonat; Methyl 1,6,10-trimethyl-2,5,9-cyclododecatrien-1-yl keton; 7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyltetralin; 4-acetyl-6-tert-butyl-1,1-dimethylindan; Para-Hydroxy-Phenyl-Butanon; Benzophenon; Methylbeta-Naphthylketon; 6-acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethylindan; 5-acetyl-3-isopropyl-1,1,2,6-tetramethylindan; 1-dodecaryl, 4-(4-hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexert-1-carboxaldehyd; 7-hydroxy-3,7-dimethyloctanal; 10-undecen-1-al; Iso-Hexenylcyclohexylcarboxaldehyd; Formyltricyclodecan; Kondensationsprodukte von Hydroxycitronellal und Methylantranilat, Kondensationsprodukte von Hydroxycitronellal und Indol, Kondensationsprodukte von Phenylacetaldehyd und Indol; 2-methyl-3-(paratert-butylphenyl)-propionaldehyd; Ethylvanillin; Heliotropin; Hexylzimtaldehyd; Amylzimtaldehyd; 2-methyl-2-(para-iso-propylphenyl)-propionaldehyd; Coumarin; Decalactongamma; Cyclopentadecanolid; 16-hydroxy-9-hexadecansäurelacton; 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-tetramethylnaphtho[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 und Para-(tertbutyl)Cyclohexylacetat.

[0181] Besonders bevorzugt werden die Duftsubstanzen, die die größten Verbesserungen in fertigen Produktzusammensetzungen, die Cellulasen enthalten, bewirken. Diese Duftstoffe umfassen u. a.: Hexylzimtaldehyd; 2-methyl-3-(para-tertbutylphenyl)-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-Butyl-Cyclohexylacetat; Methyl-dihydrojasmonat; Beta-Naphtholmethylether; Methylbetanaphthylketon; 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,6,6,9atetramethylnaphtho[2,1b]furan; Anisaldehyd; Coumarin; Cedrol; Vanillin; Cyclopentadecanolid; Tricyclodecenylnacetat und Tricyclodecenypropionat.

[0182] Andere Duftsubstanzen beinhalten essenzielle Öle, Resinoide und Harze aus einer Vielzahl von Quellen, einschließlich, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein: Perubalsam, Weihrauchresinoid, Styrax, Ladanharz, Muskat, Kassiaöl, Benzoeharz, Koriander und Lavandin. Weitere Duftchemikalien sind Phenylethylalkohol, Terpeneol, Linalool, Linalylacetat, Geraniol, Nerol, 2-(1,1-Dimethylethyl)-Cyclohexanolacetat, Benzylacetat und Eugenol. In den fertigen Duftstoffzusammensetzungen können Trägersubstanzen wie Diethylphthalat verwendet werden.

[0183] Andere Inhaltsstoffe – Eine Vielzahl anderer Inhaltsstoffe, die zweckmäßig in Waschmittelzusammensetzungen sind, können in die hier beschriebenen Zusammensetzungen eingebaut werden, einschließlich anderer Aktivstoffe, Trägersubstanzen, hydrotrope Verbindungen, Verarbeitungshilfsmittel, Farbstoffe oder Pigmente, Lösungsmittel für flüssige Formulierungen, feste Füllstoffe für Riegelzusammensetzungen usw. Wenn eine starke Schaumbildung gewünscht wird, können Schaumverstärker wie die C₁₀-C₁₆-Alkanolamide in Mengen von normalerweise 1% bis 10% in die Zusammensetzungen eingebaut werden. Die C₁₀-C₁₄-Monoethanol- und Diethanolamide stellen eine typische Klasse dieser Schaumverstärker dar. Der Einsatz solcher Schaumverstärker mit stark schäumenden Zusatztensiden wie den bereits erwähnten Aminoxiden. Betainen und Sultainen ist ebenfalls von Vorteil. Auf Wunsch können wasserlösliche Magnesium- und/oder Calciumsalze wie MgCl₂, MgSO₄, CaCl₂, CaSO₄ u. ä. in Mengen von normalerweise 0,1% bis 2% hinzugefügt werden, um die Schaumbildung zu unterstützen und die Fettentfernung zu verbessern, insbesondere für flüssige Geschirrspülzwecke.

[0184] Verschiedene reinigende Inhaltsstoffe, die in den vorliegenden Zusammensetzungen verwendet werden, können optional noch weiter stabilisiert werden, indem die Inhaltsstoffe auf ein poröses hydrophobes Substrat absorbiert werden und anschließend das Substrat mit einer hydrophoben Schicht versehen wird. Vorzugsweise wird der reinigende Inhaltsstoff mit einem Tensid beigemischt, bevor er in das poröse Substrat absorbiert wird. Während des Gebrauchs wird der reinigende Inhaltsstoff aus dem Substrat freigesetzt und in die wässrige Waschflüssigkeit abgegeben, wo er seine beabsichtigte reinigende Funktion ausübt.

[0185] Flüssige Waschmittelzusammensetzungen können Wasser und andere Lösungsmittel als Trägersubstanzen enthalten. Es sind primäre oder sekundäre Alkohole mit niedrigem Molekulargewicht, für die Methanol, Ethanol, Propanol und Isopropanol als Beispiel dienen, geeignet. Einwertige Alkohole werden bevorzugt, um das Tensid löslich zu machen, allerdings können auch Polyole wie die, die 2 bis 6 Kohlenstoffatome und 2 bis 6 Hydroxylgruppen (z. B. 1,3-Propandiol, Ethylenglycol, Glycerin und 1,2-Propandiol) enthalten, verwendet werden. Die Zusammensetzungen können 5% bis 90%, normalerweise 10% bis 50% dieser Trägersubstanzen enthalten.

[0186] Die hier beschriebenen Waschmittelzusammensetzungen werden vorzugsweise so formuliert, dass während des Gebrauchs in wässrigen Reinigungsanwendungen das Waschwasser einen pH-Wert von 6,5 bis 11, vorzugsweise 7,0 bis 10,5, bevorzugter 7,0 bis 9,5, besitzt. Der pH-Wert für flüssige Geschirrspülmittelformulierungen beträgt vorzugsweise 6,8 bis 9,0. Waschmittelprodukte besitzen in der Regel einen pH-Wert von 9–11. Techniken zur Kontrolle des pH-Werts auf dem empfohlenen Niveau beinhalten den Einsatz von Puffern, Launen. Säuren usw. und sind in Fachkreisen wohlbekannt.

Form der Zusammensetzungen

[0187] Die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung können eine Vielzahl von physikalischen Formen annehmen und als Granulat, Gel, Tablette und Riegel sowie in flüssiger Form auftreten. Die Zusammensetzungen beinhalten die so genannten konzentrierten granularen Waschmittelzusammensetzungen, die für den Gebrauch in einer Waschmaschine und das Hinzufügen über eine Dosiervorrichtung, die zusammen mit der verschmutzten Wäsche in die Trommel der Maschine gegeben wird, angepasst sind.

[0188] Die durchschnittliche Partikelgröße der Komponenten granularer Zusammensetzungen gemäß der Er-

findung sollte vorzugsweise so ausgeführt sein, dass nicht mehr als 5% der Partikel im Durchmesser größer als 1,7 mm und nicht mehr als 5% der Partikel im Durchmesser kleiner als 0,15 mm sind.

[0189] Die „durchschnittliche Partikelgröße“ nach der vorliegenden Definition wird ermittelt, indem eine Probe der Zusammensetzung in eine Anzahl von Fraktionen (in der Regel 5 Fraktionen) auf einer Tyler-Siebreihe gesiebt wird. Die dadurch erhaltenen Gewichtsfractionen werden anhand der Maschenweite der Siebe festgestellt. Als durchschnittliche Partikelgröße wird die Maschenweite genommen, durch die 50 Gew.-% der Probe fallen würden.

[0190] Bestimmte bevorzugte granulare Waschmittelzusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung sind die hochdichten Typen, die heutzutage weit verbreitet auf dem Markt sind. Sie besitzen für gewöhnlich ein Schüttgewicht von mindestens 600 g/l, bevorzugter 650 g/l bis 1.200 g/l.

Tensidagglomeratpartikel

[0191] Eine der bevorzugten Methoden zur Lieferung von Tensid in Endverbraucherprodukten besteht darin, Tensidagglomeratpartikel herzustellen, die die Form von Flocken, Prills, Marumes, Nudeln, Bändern, vorzugsweise jedoch von Granulat, besitzen können. Eine bevorzugte Art der Bearbeitung der Partikel ist die Agglomerierung von Pulvern (z. B. Aluminiumsilicat, Carbonat) mit hochaktiven Tensidpasten, und um die Partikelgröße der daraus resultierenden Agglomerate innerhalb der angegebenen Grenzwerte zu kontrollieren. Bei diesem Prozess wird eine effektive Menge an Pulver mit einer hochaktiven Tensidpaste in einem oder mehreren Agglomeratoren gemischt, z. B. in einem Pfannen-Agglomerator, einem Knetter oder bevorzugter einem In-Line-Mischer wie die, die von Schugi (Holland) BV, 29 Chroomstraat 8211 AS, Lelystad, Niederlande, und Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, D-4790 Paderborn 1, Elsenerstrasse 7–9, Postfach 2050, Deutschland, hergestellt werden. Am meisten bevorzugt wird ein Intensivmischer wie der Lödige CB (Handelsname) eingesetzt.

[0192] Normalerweise wird eine hochaktive Tensidpaste verwendet, die 50 Gew.-% bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 70 Gew.-% bis 85 Gew.-% des Tensids umfasst. Die Paste kann in den Agglomerator bei einer Temperatur gepumpt werden, die hoch genug ist, um eine pumpbare Viskosität zu erhalten, aber niedrig genug, um die Degradation der verwendeten anionischen Tenside zu verhindern. Eine Betriebstemperatur der Paste von 50°C bis 80°C ist normal.

Textilwaschmethode

[0193] Die hier genannten Maschinenwaschmethoden umfassen in der Regel die Behandlung von verschmutzter Wäsche mit einer wässrigen Waschlösung in einer Waschmaschine, in der eine wirksame Menge einer Maschinenwaschmittelzusammensetzung gemäß der Erfindung aufgelöst oder dispergiert wurde. Unter einer wirksamen Menge der Waschmittelzusammensetzungen werden hier 40 g bis 300 g des gelösten oder dispergierten Produkts in einer Waschlösung von 5 l bis 65 l verstanden, bei denen es sich um typische Produktdosierungen und Waschlösungsmengen handelt, die häufig in konventionellen Maschinenwaschanwendungen vorkommen.

[0194] Tenside werden hier in Waschmittelzusammensetzungen, vorzugsweise in Kombination mit anderen reinigenden Tensiden, in Mengen verwendet, mit denen wirksam mindestens eine gerichtete Verbesserung der Reinigungsleistung erzielt werden kann. Im Kontext einer Textilwaschmittelzusammensetzung können diese „Gebrauchsmenge“ nicht nur abhängig von der Art und dem Grad der Verschmutzungen und Flecken, sondern auch von der Temperatur und Menge des Waschwassers sowie dem Typ der Waschmaschine stark variieren.

[0195] In einem bevorzugten Verwendungsaspekt wird eine Dosiervorrichtung in der Waschanwendung eingesetzt. Die Dosiervorrichtung wird mit dem Waschmittel gefüllt und führt das Produkt vor Beginn des Waschzyklus direkt in die Trommel der Waschmaschine ein. Ihre Kapazität sollte so ausgelegt sein, dass sie so viel Waschmittel aufnehmen kann wie normalerweise in einer Waschanwendung benötigt wird.

[0196] Nachdem die Waschmaschine mit Wäsche beladen wurde, wird die Dosiervorrichtung mit dem Waschmittel in die Trommel gegeben. Zu Beginn des Waschzyklus der Waschmaschine wird Wasser in die Trommel eingeleitet, und die Trommel beginnt sich regelmäßig zu drehen. Die Ausführung der Dosiervorrichtung sollte einerseits die Aufnahme des trockenen Waschmittels und andererseits die Freisetzung dieses Produkts während des Waschzyklus als Reaktion auf seine Bewegung, wenn sich die Trommel dreht, und auch auf Grund seines Kontakts mit dem Waschwasser ermöglichen.

[0197] Alternativ kann die Dosiervorrichtung ein flexibler Behälter sein, z. B. ein Beutel oder ein Säckchen. Bei dem Beutel kann es sich um eine fasrige Konstruktion handeln, die mit einem wasserundurchlässigen Schutzmaterial beschichtet ist, damit der Inhalt im Innern des Beutels bleibt; eine solche Konstruktion wird in der veröffentlichten europäischen Patentanmeldung Nr. 0018678 offenbart. Alternativ ist ein nicht wasserlösliches synthetisches Polymermaterial möglich, das an den Seiten geschlossen ist und in wässrigen Medien aufplatzt (siehe die Offenbarungen in den veröffentlichten europäischen Patentanmeldungen Nr. 0011500, 0011501, 0011502 und 0011968. Eine komfortable Form eines bei Wasserkontakt aufbrechenden Verschlusses umfasst einen wasserlöslichen Klebstoff, der auf einer Seite eines Säckchens aufgebracht ist und diese verschließt; das Säckchen wird dabei aus einer wasserundurchlässigen Polymerfolie wie Polyethylen oder Polypropylen gebildet.

Beispiele

[0198] In den nachstehenden Beispielen kommen den Abkürzungen für die verschiedenen Inhaltsstoffe, die für die Zusammensetzungen verwendet werden, die folgenden Bedeutungen zu.

MLAS	Natriumsalz eines Alkylbenzolsulfonat-Tensidsystems, das gemäß den Beispielen 1-5 hergestellt wird.
LAS	Lineares Natriumalkylbenzolsulfonat
MBAS _x	Kettenmittiges verzweigtes primäres Alkyl(durchschn. Gesamtzahl der Kohlenstoffe = x)sulfat
MBAE _x S _z	Kettenmittiges verzweigtes primäres Alkyl(durchschn. Gesamtzahl der Kohlenstoffe = z)ethoxylat(durchschn. Gesamtzahl der EO = x)sulfat, Natriumsalz
MBAEx	Kettenmittiges verzweigtes primäres Alkyl(durchschn. Gesamtzahl der Kohlenstoffe = x)ethoxylat (durchschn. Zahl der EO = 8)
C18 1,4 Disulfat	2-octadecylbutan 1,4 -disulfat
Endolase	Endoglunase-Enzym mit einer Aktivität von 3000 CEVU/g, das von NOVO Industries A/S vertrieben wird
MEA	Monoethanolamin
PG	Propandiol
EtOH	Ethanol
NaOH	Natriumhydroxid-Lösung
NaTS	Natriumtoluolsulfonat
Citronensäure	Wasserfreie Citronensäure
CxyFA	C _{1x} -C _{1y} -Fettsäure
CxyEz	Ein verzweigter primärer C _{1x} -C _{1y} -Alkohol, kondensiert mit durchschnittlich z Mol Ethylenoxid

Carbonat	Wasserfreies Natriumcarbonat mit einer Partikelgröße zwischen 200 µm und 900 µm
Citrat	Trinatriumcitratdihydrat mit einer Aktivität von 86,4 % und einer Partikelgröße zwischen 425 µm und 850 µm
TFAA	C16-18-Alkyl-N-Methylglucamid
LMFAA	C12-14-Alkyl-N-Methylglucamid
APA	C8-C10-Amidopropyldimethylamin
Fettsäure (C12/14)	C12-C14-Fettsäure
Fettsäure (TPK)	Getoppte Palmkernfettsäure
Fettsäure (RPS)	Rapsfettsäure
Borax	Natriumtetraborat-Decahydrat
PAA	Polyacrylsäure (mw = 4500)
PEG	Polyethylenglycol (mw = 4600)
MES	Alkylmethylestersulfonat
SAS	Sekundäres Alkylsulfat
NaPS	Natriumparaffinsulfonat
CxyAS	Natrium-C _{1x} -C _{1y} -Alkylsulfat (oder ein anderes Salz, falls angegeben)
CxyEzS	Natrium-C _{1x} -C _{1y} -Alkylsulfat, kondensiert mit z Mol Ethylenoxid (oder ein anderes Salz, falls angegeben)
CxyEz	Ein verzweigter primärer C _{1x-1y} -Alkohol, kondensiert mit durchschnittlich z Mol Ethylenoxid
QAS	R ₂ N ⁺ (CH ₃) _x ((C ₂ H ₄ O) _y H) _z mit R ₂ = C ₈ - C ₁₈ x+z = 3, x = 0 bis 3, z = 0 bis 3, y = 1 bis 15.
STPPs	Wasserfreies Natriumtripolyphosphat
Zeolith A	Hydriertes Natriumaluminiumsilicat der Formel Na ₁₂ (Al ₁₀ Si ₂ O ₂) ₁₂ .27H ₂ O mit einer primären Partikelgröße von 0,1-10 Mikrometer
NaSKS-6	Kristallines Schichtsilicat der Formel δ -Na ₂ Si ₂ O ₅

Bicarbonat	Wasserfreies Natriumbicarbonat mit einer Partikelgröße zwischen 400 µm und 1.200 µm
Silicat	Amorphes Natriumsilicat ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$; 2.0-Ratio)
Sulfat	Wasserfreies Natriumsulfat
PAE	ethoxyliertes Tetraethylepentamin
PIE	ethoxyliertes Polyethylenimin
PAEC	Methyl-quaternisiertes ethoxyliertes Dihexylentriamin
MA/AA	Copolymer von 1:4 Malein-/Acrylsäure, durchschnittliches Molekulargewicht etwa 70.000.
CMC	Natriumcarboxymethylcellulose
Protease	Proteolytisches Enzym mit einer Aktivität von 4KNPU/g, das von NOVO Industries A/S unter dem Handelsnamen Savinase vertrieben wird
Cellulase	Cellulolytisches Enzym mit einer Aktivität von 1000 CEVU/g, das von NOVO Industries A/S unter dem Handelsnamen Carezyme vertrieben wird
Amylase	Amylolytisches Enzym mit einer Aktivität von 60KNU/g, das von NOVO Industries A/S unter dem Handelsnamen Termamyl 60T vertrieben wird
Lipase	Lipolytisches Enzym mit einer Aktivität von 100kLU/g, das von NOVO Industries A/S unter dem Handelsnamen Lipolase vertrieben wird
PB1	Natriumperboratmonohydrat-Bleichmittel
PB4	Natriumperborattetrahydrat-Bleichmittel
Percarbonat	Natriumpercarbonat der nominalen Formel $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$
NaDCC	Natriumdichlorisocyanurat
NOBS	Nonanoyloxybenzolsulfonat, Natriumsalz
TAED	Tetraacetylethylendiamin

DTPMP	Diethylentriaminpenta (methylenphosphonat), vertrieben von Monsanto als Dequest 2060
Photobleichmittel	Sulfoniertes Zinkphthalocyanin-Bleichmittel, eingebettet in Dextrin-lösliches Polymer
Aufheller 1	Dinatrium 4,4'-bis(2-sulphostyryl)biphenyl
Aufheller 2	Dinatrium 4,4'-bis(4-anilino-6-morpholino-1.3.5-triazin-2-yl)amino)stilben-2:2'-disulfonat.
HEDP	1,1-hydroxyethandiphosphinsäure
SRP 1	Sulfobenzoyl-end capped Ester mit Oxyethylenoxy- und Terephthaloyl-Rückgratkette
SRP 2	Sulfoniertes ethoxyliertes Terephthalatpolymer
SRP 3	Methyl-capped ethoxyliertes Terephthalatpolymer
Silicon-Antischaum	Polydimethylsiloxan-Schaumkontrollmittel mit Siloxanoxyalkylen-Copolymer als Dispergiermittel im Verhältnis des Schaumkontrollmittels zum Dispergiermittel von 10:1 bis 100:1.
Isofol 16	Condea-Marke für C16 (durchschn.)-Guerbet-Alkohole
CaCl ₂	Calciumchlorid
MgCl ₂	Magnesiumchlorid
Diamin	Alkyldiamin, z. B. 1,3 Propandiamin, Dytek EP, Dytek A, wobei Dytek eine Dupont-Marke ist, 2-Hydroxypropandiamin
DTPA	Diethylentriaminpenta-Essigsäure
Dimethicon	40 (Gummi)/60 (Flüssigkeit) Gewichtsverhältnismischung aus SE-76 Dimethicon-Gummi von General Electric Silicones Division und einer Dimethicon-Flüssigkeit mit einer Viskosität von 350 Centistokes.
Nebenstoffe	Substanzen in geringen Mengen wie Farbstoffe, Duftstoffe oder Färbemittel und/oder Füllstoffe (z. B. Talk, NaCl, Sulfate).

[0199] Wenn nicht anders angegeben, sind die Inhaltsstoffe wasserfrei.

[0200] In den nachstehenden Beispielen verstehen sich alle Mengen in Gew.-% der Zusammensetzung. Die Beispiele dienen der Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung, ohne jedoch ihren Umfang einzuschränken oder anderweitig zu definieren. Alle hier verwendeten Komponenten, Prozentangaben und Verhältnisse sind in Gewichtsprozent ausgedrückt, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 6

[0201] Die folgenden Waschmittelzusammensetzungen A bis D für die Handwäsche von verschmutzten Textilien sind gemäß der Erfindung hergestellt:

	A	B	C	D
MLAS	18	22	18	22
STPP	20	40	22	28
Carbonat	15	8	20	15
Silicate	15	10	15	10
Protease	0	0	0,3	0,3
Perborat	0	0	0	10
Natriumchlorid	25	15	20	10
Aufheller	0-0,3	0,2	0,2	0,2
Feuchtigkeit und Nebenstoffe	---Rest---			

Beispiel 7

[0202] Die folgenden Waschmittelzusammensetzungen E bis H für die Handwäsche von verschmutzten Textilien sind gemäß der Erfindung hergestellt:

	E	F	G	H
MLAS	22	16	11	1-6
Jede Kombination von: C45 AS C45E1S C45E3S LAS MBAS16.5 MBAE2S15.5	0	0-5	5-15	10-20
QAS	0-5	0-1	0-5	0-3
Jede Kombination von: C23E6.5 C45E7	0-2	0-4	0-2	0-2
STPP	5-45	5-45	5-45	5-45
PAA	0-2	0-2	0-2	0-2

CMC	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5
Protease	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5
Cellulase	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3
Amylase	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5
SRP 1, 2 oder 3	0-0,5	0,4	0-0,5	0-0,5
Aufheller 1 oder 2, Duftstoff	0-0,3	0-0,2	0-0,3	0-0,2
Photobleichmittel	0-0,1	0-0,1	0-0,1	0-0,1
Carbonat	15	10	20	15
Silicat	7	15	10	8
Sulfat	5	5	5	5
Feuchtigkeit und Nebenstoffe	---Rest---			

Beispiel 8

[0203] Die folgenden Waschmittelzusammensetzungen I bis L für die Handwäsche von verschmutzten Texti-

lien sind gemäß der Erfindung hergestellt:

	I	J	K	L
MLAS	18	25	15	18
QAS	0,6	0-1	0,5	0,6
Jede Kombination von: C23E6.5 C45E7	1,2	1,5	1,2	1,0
C25E3S	1,0	0	1,5	0
STPP	25	40	22	25
Bleichaktivator (NOBS oder TAED)	1,9	1,2	0,7	0-0,8
PB1	2,3	2,4	1,5	0,7-1,7
DTPA oder DTPMP	0,9	0,5	0,5	0,3
PAA	1,0	0,8	0,5	0
CMC	0,5	1,0	0,4	0
Protease	0,3	0,5	0,7	0,5
Cellulase	0,1	0,1	0,05	0,08
Amylase	0,5	0	0,7	0
SRP 1, 2 oder 3	0,2	0,2	0,2	0
Polymere Dispergiermittel	0	0,5	0,4	0
Aufheller 1 oder 2	0,3	0,2	0,2	0,2
Photobleichmittel	0,005	0,005	0,002	0
Carbonat	13	15	5	10
Silicat	7	5	6	7

Feuchtigkeit und Nebenstoffe	---Rest---
---------------------------------	------------

Beispiel 9

[0204] Die folgenden Waschmittelzusammensetzungen A bis E sind gemäß der Erfindung hergestellt:

	A	B	C	D	E
MLAS	22	16,5	11	1-5,5	10-25
Jede Kombination von: C45 AS C45E1S LAS C16 SAS C14-17 NaPS C14-18 MES MBAS16.5 MBAE2S15.5	0	1-5,5	11	16,5	0-5
QAS	0-2	0-2	0-2	0-2	0-4
C23E6.5 oder C45E7	1,5	1,5	1,5	1,5	0-4
Zeolith A	27,8	27,8	27,8	27,8	20-30
PAA	2,3	2,3	2,3	2,3	0-5
Carbonat	27,3	27,3	27,3	27,3	20-30
Silicat	0,6	0,6	0,6	0,6	0-2
PB1	1,0	1,0	1,0	1,0	0-3
Protease	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5
Cellulase	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,5
Amylase	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-1
SRP 1	0,4	0,4	0,4	0,4	0-1
Aufheller 1 oder 2	0,2	0,2	0,2	0,2	0-0,3
PEG	1,6	1,6	1,6	1,6	0-2
Sulfat	5,5	5,5	5,5	5,5	0-6
Silicon-Antischaum	0,42	0,42	0,42	0,42	0-0,5
Feuchtigkeit und Nebenstoffe	---Rest---				

Beispiel 10

[0205] Die folgenden Waschmittelzusammensetzungen F bis K sind gemäß der Erfindung hergestellt:

	F	G	H	I	J	K
MLAS	32	24	16	8	4	1-35
Jede Kombination von:	0	8	16	24	28	0-35

C45 AS C45E1S LAS C16 SAS C14-17 NaPS C14-18 MES MBAS16.5 MBAE1.5S15.5						
C23E6.5 oder C45E7	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	0-6
QAS	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-4
Zeolith A	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	0-20
PAA oder MA/AA	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	0-10
Carbonat	18,4	18,4	18,4	18,4	18,4	5-25
Silicat	11,3	11,3	11,3	11,3	11,3	5-25
PB1	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	1-6
NOBS	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	0-6
Protease	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0-1,3
Amylase	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5
Cellulase	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3
SRP 1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0-1
Aufheller 1 oder 2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0-0,5
PEG	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0-0,5
Sulfat	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	0-10
Silicon-Antischaum	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0-0,5
Feuchtigkeit und Nebensstoffe	---Rest---					

Beispiel 11

[0206] Die folgenden Waschmittelzusammensetzungen L bis P sind gemäß der Erfindung hergestellt:

	L	M	N	O	P
MLAS	1-7	7-12	12-17	17-22	1-35
Jede Kombination von: C25 AExS*Na (x = 1,8-2,5) MBAE1.8S15.5 MBAS15.5 C25 AS (linear zu hohem 2-Alkyl) C14-17 NaPS C12-16 SAS C18 1,4 Disulfat LAS	15-21	10-15	5-10	0-5	0-25

C12-16 MES					
LMFAA	0-3,5	0-3,5	0-3,5	0-3,5	0-8
C23E9 oder C23E6,5	0-2	0-2	0-2	0-2	0-8
APA	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-2
Citronensäure	5	5	5	5	0-8
Fettsäure (TPK oder C12/14)	2-7,5	2-7,5	2-7,5	2-7,5	0-14
Fettsäure (RPS)	0-3,1	0-3,1	0-3,1	0-3,1	0-3,1
EtOH	4	4	4	4	0-8
PG	6	6	6	6	0-10
MEA	1	1	1	1	0-3
NaOH	3	3	3	3	0-7
Na TS	2,3	2,3	2,3	2,3	0-4
Natriumformiat	0,1	0,1	0,1	0,1	0-1
Borax	2,5	2,5	2,5	2,5	0-5
Protease	0,9	0,9	0,9	0,9	0-1,3
Lipase	0,06	0,06	0,006	0,06	0-0,3
Amylase	0,15	0,15	0,15	0,15	0-0,4
Cellulase	0,05	0,05	0,05	0,05	0-0,2
PAE	0-0,6	0-0,6	0-0,6	0-0,6	0-2,5
PIE	1,2	1,2	1,2	1,2	0-2,5
PEAC	0-0,4	0-0,4	0-0,4	0-0,4	0-2
SRP 2	0,2	0,2	0,2	0,2	0-0,5
Aufheller 1 oder 2	0,15	0,15	0,15	0,15	0-0,5
Silicon-Antischaum	0,12	0,12	0,12	0,12	0-0,3
Hochdisperse Kieselsäure	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0-0,003
Duftstoff	0,3	0,3	0,3	0,3	0-0,6
Farbstoff	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0-0,003
Feuchtigkeit und Nebenstoffe	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
Produkt-pH-Wert (10 % in DI-Wasser)	7,7	7,7	7,7	7,7	6-9,5

Beispiel 12

[0207] Ein nicht einschränkendes Beispiel für ein nichtwässriges flüssiges Waschmittel mit Bleichmittel wurde mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

<u>Komponente</u>	<u>Q</u> <u>Gew.-%</u>	<u>R</u> <u>Bereich (Gew.-%)</u>
<u>Flüssige Phase</u>		
MLAS	15	1-35
LAS	12	0-35

C24E5	14	10-20
Hexylenglycol	27	20-30
Duftstoff	0,4	0-1

Feststoffe

Protease	0,4	0-1
Na ₃ -Citrat, wasserfrei	4	3-6
PB1	3,5	2-7
NOBS	8	2-12
Carbonat	14	5-20
DTPA	1	0-1,5
Aufheller 1 oder 2	0,4	0-0,6
Antischaummittel	0,1	0-0,3
Nebenstoffe	Rest	Rest

[0208] Die daraus resultierende Zusammensetzung ist ein stabiles wasserfreies flüssiges Universalwaschmittel mit hervorragender Flecken- und Schmutzentfernungsleistung in normalen Textilwaschanwendungen.

Beispiel 13

[0209] Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung hinsichtlich eines flüssigen Handspülmittels.

<u>Inhaltsstoff</u>	<u>S</u> <u>Gew.-%</u>	<u>T</u> <u>Bereich (Gew.-%)</u>
MLAS	15	0,1-25
Ammonium C23AS	5	0-35
C24E1S	5	0-35
LMFAA	3	0-10
Kokosaminoxid	2,6	1-5
Betain/Tetronic 704 ^{®**}	0,87 / 0,10	0-2 / 0-0,5
C9,11E9	5	2-10
NH ₃ -Xylensulfonat	4	1-6
EtOH	4	0-7
Ammoniumcitrat	0,1	0-1
MgCl ₂	3,3	0-4
CaCl ₂	2,5	0-4
Diamin	2	0-8
Ammoniumsulfat	0,08	0-4
Wasserstoffperoxid	200 ppm	10-300 ppm
Duftstoff	0,18	0-0,5
Protease Maxatase [®]	0,50	0-1,0
Wasser und Nebenstoffe	Rest	Rest
**Kokosalkylbetain		

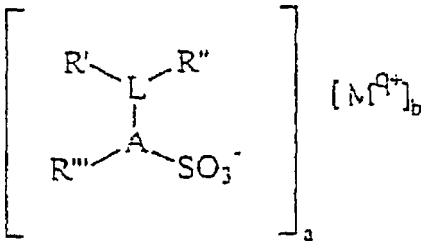
Beispiel 14

[0210] Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung im Hinblick auf Shampoo-Formulierungen.

<u>Komponente</u>	<u>NN</u>	<u>OO</u>	<u>PP</u>	<u>QQ</u>	<u>RR</u>
Ammonium C24E2S	5	3	2	10	8
Ammonium C24AS	5	5	4	5	8
MLAS	0,6	1	4	5	7
Cocoamido MEA	0	0,68	0,68	0,8	0
PEG, Molekulargewicht 14.000	0,1	0,35	0,5	0,1	0
Cocoamidopropylbetain	2,5	2,5	0	0	1,5
Cetylalkohol	0,42	0,42	0,42	0,5	0,5
Stearylalkohol	0,18	0,18	0,18	0,2	0,18
Ethylenglycol-Distearat	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Dimethicon	1,75	1,75	1,75	1,75	2,0
Duftstoff	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Wasser und Nebenstoffe	balance	Rest	Rest	Rest	Rest

Patentansprüche

1. Tensidzusammensetzung, umfassend:
ein Alkylarylsulfonattensidsystem, umfassend mindestens zwei Isomere des Alkylarylsulfonattensids der Formel:



worin:

L ein acyclisches aliphatisches Hydrocarbyl mit insgesamt 6 bis 18 Kohlenstoffatomen ist;

M ein Kation oder eine Kationmischung darstellt und n die Valenz davon ist;

a und b Zahlen sind, welche derartig ausgewählt sind, dass die Zusammensetzung elektroneutral ist;

R' ausgewählt ist aus H und C₁- bis C₃-Alkyl;

R'' ausgewählt ist aus H und C₁- bis C₃-Alkyl;

R''' ausgewählt ist aus H und C₁- bis C₃-Alkyl;

sowohl R' als auch R'' an L nichtterminal gebunden sind und mindestens eines von R' und R'' C₁- bis C₃-Alkyl ist; und

A Aryl darstellt; und

worin:

das Alkylarylsulfonattensidsystem zwei oder mehr Isomere bezüglich der Bindungspositionen von R', R'' und A an L umfasst;

in mindestens 60% des Alkylarylsulfonattensidsystems A an L in der Position gebunden ist, welche ausgewählt ist aus den Positionen alpha- und beta- zu einem der beiden terminalen Kohlenstoffatome davon; und

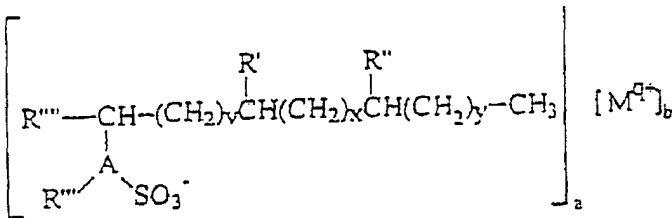
worin das Alkylarylsulfonattensidsystem weiterhin beide der folgenden Eigenschaften erfüllt:

Das Alkylarylsulfonattensidsystem weist ein Verhältnis von nichtquaternären zu quaternären Kohlenstoffatomen in L von mindestens 10 : 1 bezogen auf das Gewicht auf, wenn quaternäre Kohlenstoffatome vorliegen; und

es liegt nicht mehr als 40 Gew.-% Verlust, gemessen durch den Härtetoleranztest, wie er hierin definiert ist, vor.

2. Tensidzusammensetzung, umfassend:

ein Alkylarylsulfonattensidsystem, umfassend mindestens zwei Isomere, welche exklusiv zu den ortho-, meta-, para- und Stereoisomeren eines Alkylarylsulfonattensids gehören der Formel:



worin M ein Kation darstellt, q die Valenz des Kations ist, a und b Zahlen darstellen, welche derartig ausgewählt sind, dass die Zusammensetzung elektroneutral ist; A Aryl ist; R''' ausgewählt ist aus H und C₁ bis C₃-Alkyl; R' ausgewählt ist aus Wasserstoff und C₁- bis C₃-Alkyl; R'' ausgewählt ist aus Wasserstoff und C₁- bis C₃-Alkyl; und R''' ausgewählt ist aus Wasserstoff und C₁- bis C₄-Alkyl; v eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist; x eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist; y eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist;

worin:

die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome, welche an A gebunden ist, geringer als 20 ist;

das Alkylarylsulfonattensidsystem zwei oder mehr Isomere im Hinblick auf die Bindungspositionen von R', R'' und A an die Einheit R'''-C(-)H(CH₂)_vC(-)H(CH₂)_xC(-)H(CH₂)_y-CH₃ dieser Formel umfasst;

mindestens eines von R' and R'' C₁- bis C₃-Alkyl ist; wenn R''' C₁- ist, die Summe von v + x + y mindestens 1 ist; und wenn R''' H ist, die Summe von v + x + y mindestens 2 ist; und

in mindestens 60% des Alkylarylsulfonattensidsystems A an die Einheit R'''-C(-)H(CH₂)_vC(-)H(CH₂)_xC(-)H(CH₂)_y-CH₃ gebunden ist in der Position, welche ausgewählt ist aus den Positionen alpha- und beta- zu einem der beiden terminalen Kohlenstoffatome davon;

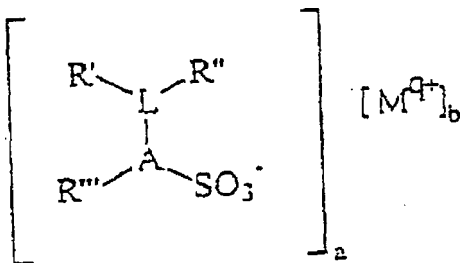
worin das Alkylarylsulfonattensidsystem weiterhin beide der folgenden Eigenschaften erfüllt:

Das Alkylarylsulfonattensidsystem weist ein Verhältnis von nichtquaternären zu quaternären Kohlenstoffatomen in der Einheit R'''-C(-)H(CH₂)_vC(-)H(CH₂)_xC(-)H(CH₂)_y-CH; von mindestens 10 : 1 bezogen auf das Gewicht auf, wenn quaternäre Kohlenstoffatome vorliegen; und

es liegt nicht mehr als 40 Gew.-% Verlust, gemessen durch den Härtetoleranztest, wie er hierin definiert ist, vor.

3. Tensidzusammensetzung, umfassend:

a) 0,01 Gew.-% bis 99,99 Gew.-% eines Alkylarylsulfonattensidsystems, umfassend mindestens zwei Isomere des Alkylarylsulfonattensids der Formel:



worin:

L ein acyclisches aliphatisches Hydrocarbyl mit insgesamt 6 bis 1 a Kohlenstoffatomen ist;

M ein Kation oder eine Kationmischung darstellt und q die Valenz davon ist;

a und b Zahlen sind, welche derartig ausgewählt sind, dass die Zusammensetzung elektroneutral ist;

R' ausgewählt ist aus H und C₁- bis C₃-Alkyl;

R'' ausgewählt ist aus H und C₁- bis C₃-Alkyl;

R''' ausgewählt ist aus H und C₁- bis C₃-Alkyl;

sowohl R' als auch R'' an L nichtterminal gebunden sind und mindestens eines von R' und R'' C₁- bis C₃-Alkyl ist; und

A Aryl darstellt; und

worin:

das Alkylarylsulfonattensidsystem zwei oder mehr Isomere bezüglich der Bindungspositionen von R', R'' und A an L umfasst;

in mindestens 60% des Alkylarylsulfonattensidsystems A an L in der Position gebunden ist, welche ausgewählt ist aus den Positionen alpha- und beta- zu einem der beiden terminalen Kohlenstoffatome davon; und

worin das Alkylarylsulfonattensidsystem weiterhin beide der folgenden Eigenschaften erfüllt:

Das Alkylarylsulfonattensidsystem weist ein Verhältnis von nichtquaternären zu quaternären Kohlenstoffatomen in L von mindestens 10 : 1 bezogen auf das Gewicht auf, wenn quaternäre Kohlenstoffatome vorliegen; und

und

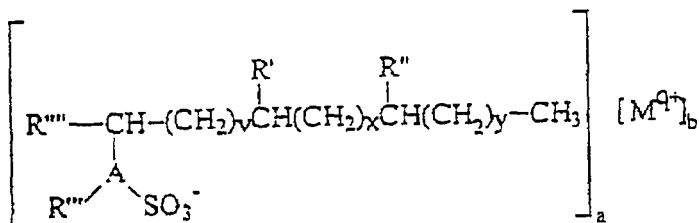
es liegt nicht mehr als 40 Gew.-% Verlust, gemessen durch den Härtetoleranztest, wie er hierin definiert ist,

vor; und

b) 0,01 Gew.-% bis 99,99 Gew.-% mindestens eines Isomers des linearen Analogons des Alkylarylsulfonattensids (a).

4. Tensidzusammensetzung, umfassend:

a) 0,01 Gew.-% bis 99,99 Gew.-% eines Alkylarylsulfonattensidsystems, umfassend mindestens zwei Isomere, welche exklusiv zu den ortho-, meta-, para- und Stereoisomeren eines Alkylarylsulfonattensids gehören der Formel:



worin M ein Kation darstellt, q die Valenz des Kations ist, a und b Zahlen darstellen, welche derartig ausgewählt sind, dass die Zusammensetzung elektroneutral ist; A Aryl ist; R''' ausgewählt ist aus H und C₁- bis C₃-Alkyl; R' ausgewählt ist aus Wasserstoff und C₁- bis C₃-Alkyl; R'' ausgewählt ist aus Wasserstoff und C₁- bis C₃-Alkyl; und R''' ausgewählt ist aus Wasserstoff und C₁- bis C₄-Alkyl; v eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist; x eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist; y eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist;

worin:

die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome, welche an A gebunden ist, geringer als 20 ist;

das Alkylarylsulfonattensidsystem zwei oder mehr Isomere im Hinblick auf die Bindungspositionen von R', R'' und A an die Einheit R'''-C(-)H(CH₂)_vC(-)H(CH₂)_xC(-)H(CH₂)_y-CH₃; dieser Formel umfasst;

mindestens eines von R' and R'' C₁- bis C₃-Alkyl ist; wenn R''' C₁- ist, die Summe von v + x + y mindestens 1 ist; und wenn R''' H ist, die Summe von v + x + y mindestens 2 ist; und

in mindestens 60% des Alkylarylsulfonattensidsystems A an die Einheit R'''-C(-)H(CH₂)_vC(-)H(CH₂)_xC(-)H(CH₂)_y-CH₃ gebunden ist in der Position, welche ausgewählt ist aus den Positionen alpha- und beta- zu einem der beiden terminalen Kohlenstoffatome davon; und

worin das Alkylarylsulfonattensidsystem weiterhin beide der folgenden Eigenschaften erfüllt:

Das Alkylarylsulfonattensidsystem weist ein Verhältnis von nichtquaternären zu quaternären Kohlenstoffatomen in der Einheit R'''-C(-)H(CH₂)_vC(-)H(CH₂)_xC(-)H(CH₂)_y-CH₃ von mindestens 10 : 1 bezogen auf das Gewicht auf, wenn quaternäre Kohlenstoffatome vorliegen; und

es gibt nicht mehr als 40 Gew.-% Verlust, gemessen durch den Härtetoleranztest wie er hierin definiert ist; und

b) 0,01 Gew.-% bis 99,99 Gew.-% mindestens eines Isomers des linearen Analogons des Alkylarylsulfonattensids (a).

5. Tensidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin A ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:

i) Benzol;

ii) Toluol;

iii) Xylol;

iv) Naphthalin; und

v) Mischungen davon.

6. Tensidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin A Benzol ist.

7. Tensidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin eines von R' und R'' Methyl oder Ethyl ist.

8. Tensidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin eines von R' und R'' Methyl ist.

9. Reinigungszusammensetzung, umfassend:

i) 0,01 Gew.-% bis 99,99 Gew.-% einer Tensidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6; und

ii) 0,0001 Gew.-% bis 99,99 Gew.-% eines Reinigungsadditivs.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen