

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 808 357 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
09.10.2002 Patentblatt 2002/41

(51) Int Cl.7: **C11D 3/37**, C11D 3/22,
C11D 3/00

(21) Anmeldenummer: **96902941.2**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP96/00359

(22) Anmeldetag: **30.01.1996**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 96/024657 (15.08.1996 Gazette 1996/37)

(54) **HOCHALKALISCHES WASCHMITTEL MIT SCHMUTZABLÖSEVERMÖGENDEM POLYMER**
HIGHLY ALKALINE DETERGENT WITH A SOIL-REMOVING POLYMER
DETERGENT FORTEMENT ALCALIN CONTENANT UN POLYMERE DETACHANT

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE

(30) Priorität: **08.02.1995 DE 19504006**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.11.1997 Patentblatt 1997/48

(73) Patentinhaber: **Ecolab GmbH & Co. OHG**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **SCHLEINIG, Chris**
D-40599 Düsseldorf (DE)
• **MERZ, Thomas**
D-40723 Hilden (DE)

- **KÖPPELMANN, Edgar**
D-40723 Hilden (DE)
- **SCHAMBIL, Fred**
D-40789 Monheim (DE)
- **UPADEK, Horst**
D-40883 Ratingen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 634 481 DE-A- 3 324 258
US-A- 4 441 881 US-A- 5 104 584
US-E- R E30 472

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 0 808 357 B1

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).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Waschmittel für den gewerblichen Bereich, die schmutzablösevermögendes Polymer enthalten.

[0002] Waschmittel enthalten neben den für den Waschprozess unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschhilfsstoffe zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Farbübertragungsinhibitoren umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welche der Wäschefaser schmutzabstoßende Eigenschaften verleihen und die, falls während des Waschvorgangs anwesend, das Schmutzablösevermögen der übrigen Waschmittelbestandteile unterstützen. Gleiches gilt sinngemäß auch für Reinigungsmittel für harte Oberflächen. Derartige schmutzablösevermögende Substanzen werden oft als "Soil-Release"-Wirkstoffe oder wegen ihres Vermögens, die behandelte Oberfläche, zum Beispiel der Faser, schmutzabstoßend auszurüsten, als "Soil-Repellents" bezeichnet. Wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit zu Polyesterfasern besonders wirksame schmutzablösevermögende Wirkstoffe, die aber auch bei Geweben aus anderem Material die erwünschte Wirkung zeigen können, sind Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten. Schmutzablösevermögende Copolyester der genannten Art wie auch ihr Einsatz in Waschmitteln sind seit langer Zeit bekannt.

[0003] So beschreibt zum Beispiel die deutsche Offenlegungsschrift DT 16 17 141 ein Waschverfahren unter Einsatz von Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylenglykol-Copolymeren. Die deutsche Offenlegungsschrift DT 22 00 911 betrifft Waschmittel, die Niotensid und ein Mischpolymer aus Polyoxyethylenglykol und Polyethylenterephthalat enthalten. In der deutschen Offenlegungsschrift DT 22 53 063 sind saure Textilausrüstungsmittel genannt, die ein Copolymer aus einer dibasischen Carbonsäure und einem Alkylen- oder Cycloalkylenpolyglykol sowie gegebenenfalls einem Alkylen- oder Cycloalkylenglykol enthalten. Polymere mit Molgewicht 15 000 bis 50 000 aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 1000 bis 10 000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 2:1 bis 6:1 beträgt, können gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DE 33 24 258 in Waschmitteln eingesetzt werden.

[0004] Diese Waschmittel enthalten 5 bis 30 Gew.-% nichtionogene Tenside, 30 bis 80 Gew.-% Builder für solche Tenside, 1 bis 20 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 20 Gew.-% der vorstehend genannten Polymere. Als Builderstoffe kommen unter anderem Polyphosphate, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumsilikat sowie deren Mischungen in Frage. Gewöhnlich besitzt eine 1 %ige wäßrige Lösung einer solchen Waschmittelzusammensetzung einen pH-Wert im Bereich von 9 bis 11,5, zum Beispiel von 9 bis 10,5. In dieser Patentanmeldung wird ausgeführt, daß insbesondere wasserlösliche Buildersalze, die in wäßrigem Medium alkalisch reagieren, eine Hydrolyse der vorstehend genannten, die Schmutzauswaschbarkeit fördernden Polymeren bei pH-Werten von 8 und höher, z.B. im Bereich von 9 bis 11, bewirken. Der Abbau oder die Veränderung der Polymeren wird hiernach mit steigendem pH-Wert stärker, so daß die Polymeren ihre die Schmutzablösung fördernden Eigenschaften verlieren. Auch die Anwesenheit anionischer Tenside kann eine solche Destabilisierung fördern.

[0005] Das europäische Patent EP 066 944 betrifft Textilbehandlungsmittel, die einen Copolyester aus Ethylenglykol, Polyethylenglykol, aromatischer Dicarbonsäure und sulfonierter aromatischer Dicarbonsäure in bestimmten Molverhältnissen enthalten. Aus dem europäischen Patent EP 185 427 sind Methyl- oder Ethylgruppenendverschlossene Polyester mit Ethylen-und/oder Propylen-terephthalat- und Polyethylenoxid-terephthalat-Einheiten und Waschmittel, die derartiges Soil-release-Polymer enthalten, bekannt. Das europäische Patent EP 241 984 betrifft Polyester, die neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten auch substituierte Ethyleneinheiten sowie Glycerineinheiten enthalten. Aus dem europäischen Patent EP 241 985 sind Polyester bekannt, die neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen- und/oder 3-Methoxy-1,2-propylengruppen sowie Glycerineinheiten enthalten und mit C₁- bis C₄-Alkylgruppen endgruppenverschlossen sind. Die europäische Patentschrift EP 253 567 betrifft Soil-release-Polymere mit einer Molmasse von 900 bis 9000 aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 300 bis 3000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 0,6 bis 0,95 beträgt. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 272 033 sind zumindest anteilig durch C₁₋₄-Alkyl- oder Acylreste endgruppenverschlossene Polyester mit Polypropylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten bekannt. Das europäische Patent EP 274 907 beschreibt sulfoethyl-endgruppenverschlossene terephthalathaltige Soil-release-Polyester. In der europäischen Patentanmeldung EP 357 280 werden durch Sulfonierung ungesättigter Endgruppen Soil-release-Polyester mit Terephthalat-, Alkylenglykol- und Poly-C₂₋₄-Glykol-Einheiten hergestellt. Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, und deren Einsatz in Waschmitteln ist in der deutschen Patentschrift DE 28 57 292 beschrieben. Die deutsche Patentschrift DE 28 46 984 offenbart bestimmte hydrophile Polyurethane und Copolyester mit wiederkehrenden Alkoylterephthalat- und Polyalkoylterephthalateinheiten sowie deren Gemische als Anti-Schmutz-wirksame Waschmittelinhaltsstoffe. In der deutschen Patent-

schrift DE 26 13 791 werden Waschmittel beschrieben, die 0,1 bis 3 Gew.-% schmutzablösende Alkylcelluloseether, Hydroxyalkylcelluloseether oder Hydroxyalkylalkylcelluloseether enthalten.

[0006] Die genannten Druckschriften betreffen allerdings Waschmittel für den Einsatz zum Waschen im Haushalt. Die dafür typischen Bedingungen, insbesondere Einwirkzeiten der Waschflotte auf die zu reinigende Wäsche in der Größenordnung von mindestens 30 Minuten und die relativ niedrige Alkalität der Waschflotte von in der Regel deutlich unter pH 10, weichen erheblich von denjenigen in der gewerblichen Wäscherei ab. Hier beträgt die gesamte Durchlaufzeit der Wäsche durch die Waschstraße mit den Behandlungsschritten Netzen, Vorwaschen, Klarwaschen, Spülen und gegebenenfalls Neutralisieren nur etwa 20 bis 40 Minuten, wobei auf den eigentlichen Waschvorgang in der Klarwaschzone nur wenige Minuten entfallen. Außerdem ist zu bedenken, daß in gewerblichen Wäschereien normalerweise wesentlich stärker verschmutzte Wäsche anfällt als im Haushaltsbereich. Um unter diesen Umständen ein befriedigendes Waschergebnis zu erhalten, arbeitet man in der gewerblichen Wäscherei mit im Vergleich zum Waschen im Haushalt deutlich höheren pH-Werten. Als weiterer Unterschied zum Haushaltswaschmittel ist zu erwähnen, daß Waschmittel für den gewerblichen Bereich in der Regel weder Bleichmittel noch Bleichaktivator enthalten, da die Bleiche beziehungsweise Desinfektion im Rahmen des gewerblichen Waschverfahrens als separater Behandlungsschritt, normalerweise in einem der letzten Zonen vor Verlassen der Waschstraße, ausgeführt wird.

[0007] In US-Re 30472 werden Waschmittelformulierungen beschrieben, die die folgenden Bestandteile enthalten: (a) ca. 20 Gew.-% eines C_{8-22} -Alkylmonoethers eines Polyethylenglykols mit ca. 5 bis 20 Alkylenoxideinheiten, (b) ca. 60 % Natriumsesquicarbonat, (c) ca. 10 % Natriumsilikat mit einem Verhältnis $SiO_2 : Na_2O$ von ca. 2 bis 3 : 1, (d) ca. 0,1 bis 2 % einer Hydroxybutylmethylcellulose mit einem DS-Wert von ca. 1,5 bis 2,3, einem MS-Wert von ca. 0,01 bis 0,6 und einer Viskosität von ca. 20 bis 200 cps in 2 %iger wäßriger Lösung bei 20 °C und (e) ca. 10 % Na_2SO_4 . Die US-A-4,441,881 beschreibt ein Sprühtrocknungsverfahren für Waschmittelformulierungen, die neben nichtionischen Tensiden modifizierte Celluloseether und Builderstoffe enthalten.

[0008] Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Reinigungsleistung von hochalkalischen Waschmitteln für die gewerbliche Wäscherei durch den Einsatz von bestimmten schmutzablösevermögenden Polymeren weiter verbessert werden kann.

[0009] Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein hochalkalisches Waschmittel, das nichtionisches Tensid enthält und einen pH-Wert im Bereich von 12 bis 13 bei einer Konzentration von 1 Gew.-% aufweist, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es ein schmutzablösevermögendes Polymer enthält.

[0010] Geeignete schmutzablösevermögende Polymere im Sinne der Erfindung sind insbesondere Copolyester aus Dicarbonsäuren, beispielsweise Adipinsäure, Phthalsäure oder Terephthalsäure, Diolen, beispielsweise Ethylenglykol oder Propylenglykol, und Polydiolen, beispielsweise Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, sowie nichtionische Hydroxyalkylcelluloseether, beispielsweise Hydroxypropylcellulose.

[0011] Geeignete schmutzablösevermögende Polyester sind aus den vorstehend zitierten Dokumenten sowie aus den nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldungen DE 44 17 686 und 1 95 02 181.9 bekannt und beispielsweise unter den Bezeichnungen Sokalan® der BASF oder Velvetol® 251C der Rhône-Poulenc im Handel erhältlich. Zu den bevorzugten schmutzablösevermögenden Polyestern gehören solche Verbindungen, die formal durch Vesterung zweier Monomerteile zugänglich sind, wobei das erste Monomer eine Dicarbonsäure $HOOC-Ph-COOH$ und das zweite Monomer ein Diol $HO-(CHR^3)_aOH$, das auch als polymeres Diol $H-(O-(CHR^3)_a)_bOH$ vorliegen kann, ist.

[0012] Darin bedeutet Ph einen o-, m- oder p-Phenylrest, der 1 bis 4 Substituenten, ausgewählt aus Alkylresten mit 1 bis 22 C-Atomen, Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen und deren Mischungen, tragen kann, R^3 Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen und deren Mischungen, a eine Zahl von 2 bis 6 und b eine Zahl von 1 bis 300. Vorzugsweise liegen in den aus diesen herstellbaren Polyestern sowohl Monomerdioleinheiten $-O-(CHR^3)_aO-$ als auch Polymerdioleinheiten $-(O-(CHR^3)_a)_bO-$ vor. Das molare Verhältnis von Monomerdioleinheiten zu Polymerdioleinheiten beträgt vorzugsweise 100:1 bis 1:100, insbesondere 10:1 bis 1:10. In den Polymerdioleinheiten liegt der Polymerisationsgrad b vorzugsweise im Bereich von 4 bis 200, insbesondere von 12 bis 140. Das Molekulargewicht beziehungsweise das mittlere Molekulargewicht oder das Maximum der Molekulargewichtsverteilung bevorzugter schmutzablösevermögender Polyester liegt im Bereich von 250 bis 100 000, insbesondere von 500 bis 50 000. Die dem Rest Ph zugrundeliegende Säure wird vorzugsweise aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Trimellithsäure, Mellithsäure, den Isomeren der Sulfophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und Sulfoterephthalsäure sowie deren Gemischen ausgewählt. Sofern deren Säuregruppen nicht Teil der Esterbindungen im Polymer sind, liegen sie vorzugsweise in Salzform, insbesondere als Alkali- oder Ammoniumsalz vor. Unter diesen sind die Natrium- und Kaliumsalze besonders bevorzugt. Gewünschtenfalls können statt des Monomers $HOOC-Ph-COOH$ geringe Anteile, insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% bezogen auf den Anteil an Ph mit der oben gegebenen Bedeutung, anderer Säuren, die mindestens zwei Carboxylgruppen aufweisen, im schmutzablösevermögenden Polyester enthalten sein. Zu diesen gehören beispielsweise Alkylen- und Alkenylendicarbonsäuren wie Malonsäure, Bemsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure. Zu den bevorzugten Diolen $HO-(CHR^3)_aOH$ gehören solche, in denen R^3 Wasserstoff und a eine Zahl von 2 bis 6 ist, und solche, in denen a den Wert 2 aufweist und R^3 unter Wasserstoff und den Alkylresten mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 3 C-Atomen aus-

gewählt wird. Unter den letztgenannten Diolen sind solche der Formel $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHR}^3-\text{OH}$, in der R^3 die obengenannte Bedeutung besitzt, besonders bevorzugt. Beispiele für Diolkomponenten sind Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Decandiol, 1,2-Dodecandiol und Neopentylglykol. Besonders bevorzugt unter den polymeren Diolen ist Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse im Bereich von 1000 bis 6000.

[0013] Gewünschtenfalls können die wie oben beschrieben zusammengesetzten Polyester auch endgruppenverschlossen sein, wobei als Endgruppen Alkylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen und Ester von Monocarbonsäuren in Frage kommen. Den über Esterbindungen gebundenen Endgruppen können Alkyl-, Alkenyl- und Arylmonocarbonsäuren mit 5 bis 32 C-Atomen, insbesondere 5 bis 18 C-Atomen, zugrundeliegen. Zu diesen gehören Valeriansäure, Capronsäure, Önanthensäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Undecensäure, Laurinsäure, Lauroleinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Myristoleinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Petroselinssäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolaidinsäure, Linolensäure, Eläostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Behensäure, Erucasäure, Brassidinsäure, Clupanodonsäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melisinsäure, Benzoesäure, die 1 bis 5 Substituenten mit insgesamt bis zu 25 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen tragen kann, beispielsweise tert.-Butylbenzoesäure. Den Endgruppen können auch Hydroxymonocarbonsäuren mit 5 bis 22 C-Atomen zugrundeliegen, zu denen beispielsweise Hydroxyvaleriansäure, Hydroxycapronsäure, Ricinolsäure, deren Hydrierungsprodukt Hydroxystearinsäure sowie o-, m- und p-Hydroxybenzoesäure gehören. Die Hydroxymonocarbonsäuren können ihrerseits über ihre Hydroxylgruppe und ihre Carboxylgruppe miteinander verbunden sein und damit mehrfach in einer Endgruppe vorliegen. Vorzugsweise liegt die Anzahl der Hydroxymonocarbonsäureeinheiten pro Endgruppe, das heißt ihr Oligomerisierungsgrad, im Bereich von 1 bis 50, insbesondere von 1 bis 10.

[0014] In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung enthält das Wasch- oder Reinigungsmittel Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt

[0015] Zu den als schmutzablösevermögenden Polymeren im Sinne der Erfindung brauchbaren nichtionischen Hydroxyalkylcelluloseethern gehören insbesondere Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- und/oder Hydroxybutylcellulosen, die zusätzlich Alkylethergruppen, insbesondere Methyl-, Ethyl- und/oder Propylgruppen, tragen können. Vorzugsweise liegt ihr Gehalt an Hydroxyalkoxygruppen im Bereich von 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf nichtionischen Hydroxyalkylcelluloseether. Falls zusätzliche Alkoxygruppen vorhanden sind, beträgt deren Gehalt vorzugsweise 15 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf nichtionischen Hydroxyalkylcelluloseether. Anionische Celluloseether, wie zum Beispiel Carboxymethylcellulose, weisen gegenüber den nichtionischen Celluloseethern eine merklich geringere Wirksamkeit auf. Zu den bevorzugten nichtionischen Celluloseethern gehören Alkylhydroxylalkylcellulosen, beispielsweise Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylhydroxybutylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose, Ethylhydroxypropylcellulose und/oder Ethylhydroxybutylcellulose.

[0016] Vorzugsweise wird ein schmutzablösevermögendes Polymer in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 3 Gew.-% in Waschmittel eingearbeitet. Falls als schmutzablösevermögendes Polymer nichtionischer Celluloseether eingesetzt wird, kann dieser in Form eines beispielsweise festen Gemisches aus dem Celluloseether mit bis zu etwa 10 Gew.-% Natriumchlorid und etwa 6 Gew.-% bis 8 Gew.-% Wasser vorliegen, ohne daß dies negative Auswirkungen auf die Verbesserung der Fettauswaschbarkeit hat.

[0017] Zur Einstellung des geforderten alkalischen pH-Wertes in der Waschflotte enthält das erfindungsgemäße Mittel größere Mengen an Alkalisierungsmitteln, zu denen insbesondere Alkalimetasilikate und Alkalicarbonat, aber auch die Alkalihydroxide zu rechnen sind. Derartige Alkalisierungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 30 Gew.-% bis 85 Gew.-%, insbesondere von 35 Gew.-% bis 80 Gew.-% enthalten, wobei Mischungen aus wasserfreiem Alkalimetasilikat, insbesondere Natriummetasilikat, und Alkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat, von 8:1 bis 1:2 bevorzugt sind.

[0018] Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält außerdem nichtionisches Tensid, insbesondere in einer Menge im Bereich von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 1,5 Gew.-% bis 15 Gew.-%. Zu den in Frage kommenden nichtionischen Tensiden gehören die Alkoxyate, insbesondere die Ethoxyate und/oder Propoxyate von gesättigten oder ein- bis mehrfach ungesättigten linearen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxylierungsgrad der Alkohole liegt dabei in der Regel im Bereich von 1 bis 20, vorzugsweise von 3 und 14. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Alkoxyate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß die Alkoxyate, insbesondere die Ethoxyate, primärer Alkohole mit linearen, insbesondere Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Resten sowie deren Gemische. Außerdem sind 1- bis 20-fache, insbesondere 3- bis 10-fache Alkoxylierungsprodukte von Alkylaminen, vicinalen Diolen und Carbonsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten Alkoholen entsprechen, verwendbar. Darüberhinaus kom-

men die Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Insertionsprodukte von Fettsäurealkylestern, wie sie gemäß dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 angegebenen Verfahren hergestellt werden können, sowie Fettsäurepolyhydroxyamide, wie sie beispielsweise gemäß den Verfahren der US-amerikanischen Patentschriften US 1 985 424, US 2 016 962 und US 2 703 798 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 92/06984 hergestellt werden können, in Betracht. Zur Einarbeitung in die erfindungsgemäßen Mittel geeignete sogenannte Alkylpolyglykoside sind Verbindungen der allgemeinen Formel $(G)_p-OR^4$, in der R^4 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykoseeinheit und p eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten. Derartige Verbindungen und ihre Herstellung werden zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 92 355, EP 301 298, EP 357 969 und EP 362 671 oder der US-amerikanischen Patentschrift US 3 547 828 beschrieben. Bei der Glykosidkomponente $(G)_p$ handelt es sich um Oligo- oder Polymere aus natürlich vorkommenden Aldose- oder Ketose-Monomeren, zu denen insbesondere Glucose, Mannose, Fruktose, Galaktose, Talose, Gulose, Altrose, Allose, Idose, Ribose, Arabinose, Xylose und Lyxose gehören. Die aus derartigen glykosidisch verknüpften Monomeren bestehenden Oligomere werden außer durch die Art der in ihnen enthaltenen Zucker durch deren Anzahl, den sogenannten Oligomerisierungsgrad, charakterisiert. Der Oligomerisierungsgrad p nimmt als analytisch zu ermittelnde Größe im allgemeinen gebrochene Zahlenwerte an; er liegt bei Werten zwischen 1 und 10, bei den vorzugsweise eingesetzten Glykosiden unter einem Wert von 1,5, insbesondere zwischen 1,2 und 1,4. Bevorzugter Monomer-Baustein ist wegen der guten Verfügbarkeit Glucose. Der Alkyl- oder Alkenylteil R^4 der Glykoside stammt bevorzugt ebenfalls aus leicht zugänglichen Derivaten nachwachsender Rohstoffe, insbesondere aus Fettalkoholen, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Glykoside eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die primären Alkohole mit linearen Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugte Alkylglykoside enthalten einen Kokosfettalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen R^4 =Dodecyl und R^4 =Tetradecyl.

[0019] Erfindungsgemäße Waschmittel können alle üblichen sonstigen Bestandteile derartiger Mittel enthalten, die nicht in unerwünschter Weise mit dem Soil-release Polymer oder dem nichtionischen Tensid wechselwirken.

[0020] Erfindungsgemäße Mittel können zusätzlich weitere Tenside, insbesondere synthetische Aniontenside des Sulfat- oder Sulfonat-Typs, in Mengen von vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0.1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Als für den Einsatz in derartigen Mitteln besonders geeignete synthetische Aniontenside sind die Alkyl- und/oder Alkenylsulfate mit 8 bis 22 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation tragen, zu nennen. Bevorzugt sind die Derivate der Fettalkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigt-kettiger Analoga, der sogenannten Oxoalkohole. Die Alkyl- und Alkenylsulfate können in bekannter Weise durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure, und anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden. Zu den geeigneten Aniontensiden vom Sulfonat-Typ gehören neben den Alkylbenzolsulfonaten die durch Umsetzung von Fettsäureestern mit Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisation erhältlichen μ -Sulfoester, insbesondere die sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die durch formale Verseifung aus diesen hervorgehenden Sulfofettsäuren.

[0021] Als weitere fakultative tensidische Inhaltsstoffe kommen Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuregemischen, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifen geeignet sind. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 Gew.-% bis 100 Gew.-% aus gesättigten C_{12} - C_{18} -Fettsäureseifen und zu bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Vorzugsweise ist Seife in Mengen bis zu 15 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten. Insbesondere in flüssigen erfindungsgemäßen Mitteln können jedoch auch höhere Seifenmengen von in der Regel bis zu 20 Gew.-% enthalten sein.

[0022] Ein erfindungsgemäßes Mittel kann wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen Builder, insbesondere ausgewählt aus Alkalitriphosphat, Alkalialumosilikat, kristallinem Alkalisilikat mit Modul über 1, monomerem Polycarboxylat, polymerem Polycarboxylat und deren Mischungen, insbesondere in Mengen im Bereich von 2 Gew.-% bis 30 Gew.-% enthalten. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören insbesondere solche aus der Klasse der Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, sowie der polymeren (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 und 200000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 bis 100000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether, Vinylestern, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der

Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in dem Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200000, vorzugsweise zwischen 200 und 50000 und insbesondere zwischen 3000 und 10000 auf. Sie können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Polycarbonsäuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

[0023] Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Alumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, Zeolith P und gegebenenfalls Zeolith X, bevorzugt Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm. Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind bestimmte kristalline oder amorphe Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch miteinander vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf. Als Buildersubstanzen bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:2 bis 1:2,8, wie sie beispielsweise nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden können. Als Builder brauchbare Silikate werden beispielsweise auch in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben.

[0024] Zusätzlich zum genannten anorganischen Builder und dem Alkalisierungsmittel können weitere wasserlösliche oder wasserunlösliche anorganische Substanzen in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. Geeignet sind in diesem Zusammenhang die Alkalichloride, Alkalihydrogencarbonate und Alkalisulfate sowie deren Gemische. Derartiges zusätzliches anorganisches Füllmaterial kann in Mengen bis zu 40 Gew.-% vorhanden sein, fehlt jedoch vorzugsweise ganz.

[0025] Zusätzlich können die Mittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzyme, Enzymstabilisatoren, Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Aminopolycarbonsäuren, Aminohydroxypolycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren, Hydroxypolyphosphonsäuren und/oder Aminopolyphosphonsäuren, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, beispielsweise Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylpyridin-N-oxid, Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, Lösungsmittel und optische Aufheller, beispielsweise Stilbendisulfonsäurederivate. Vorzugsweise sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bis zu 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% optische Aufheller, insbesondere Verbindungen aus der Klasse der substituierten 4,4'-Bis-(2,4,6-triamino-s-triazinyl)-stilben-2,2'-disulfonsäuren, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle, insbesondere Hydroxyalkylenphosphonsäuren und deren Salze, und bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% Schauminhibitoren enthalten, wobei sich die genannten Gewichtsanteile jeweils auf gesamtes Mittel beziehen.

[0026] Lösungsmittel, die insbesondere bei flüssigen erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden, sind neben Wasser vorzugsweise solche, die wassermischbar sind. Zu diesen gehören die niederen Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol, iso-Propanol, und die isomeren Butanole, Glycerin, niedere Glykole, beispielsweise Ethylen- und Propylenglykol, und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. In derartigen flüssigen Mitteln liegen die schmutzablösevermögenden Polymere in der Regel gelöst oder in suspendierter Form vor.

[0027] Gegebenenfalls anwesende Enzyme werden vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Protease, Amylase, Lipase, Cellulase, Hemicellulase, Oxidase, Peroxidase oder Mischungen aus diesen ausgewählt. In erster Linie kommt aus Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilzen, gewonnene Protease in Frage. Sie kann in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen werden, die zum Beispiel in den deutschen Offenlegungsschriften DE 19 40 488, DE 20 44 161, DE 22 01 803 und DE 21 21 397, den US-amerikanischen Patentschriften US 3 632 957 und US 4 264 738, der europäischen Patentanmeldung EP 006 638 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 91/02792 beschrieben sind. Proteasen sind im Handel beispielsweise unter den Namen BLAP®, Savinase®, Esperase®, Maxatase®, Optimase®, Alcalase®, Durazym® oder Maxapem® erhältlich. Die einsetzbare Lipase kann aus *Humicola lanuginosa*, wie beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 258 068, EP 305 216 und EP 341 947 beschrieben, aus *Bacillus*-Arten, wie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 91/16422 oder der europäischen Patentanmeldung EP 384 717 beschrieben, aus *Pseudomonas*-Arten, wie bei-

spielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 468 102, EP 385 401, EP 375 102, EP 334 462, EP 331 376, EP 330 641, EP 214 761, EP 218 272 oder EP 204 284 oder der internationalen Patentanmeldung WO 90/10695 beschrieben, aus Fusarium-Arten, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 130 064 beschrieben, aus Rhizopus-Arten, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 117 553 beschrieben, oder aus Aspergillus-Arten, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 167 309 beschrieben, gewonnen werden. Geeignete Lipasen sind beispielsweise unter den Namen Lipolase®, Lipozym®, Lipomax®, Amano®-Lipase, Toyo-Jozo®-Lipase, Meito®-Lipase und Diosynth®-Lipase im Handel erhältlich. Geeignete Amylasen sind beispielsweise unter den Namen Maxamyl® und Termamyl® handelsüblich. Die einsetzbare Cellulase kann ein aus Bakterien oder Pilzen gewinnbares Enzym sein, welches ein pH-Optimum vorzugsweise im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich von 6 bis 9,5 aufweist. Derartige Cellulasen sind beispielsweise aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 31 17 250, DE 32 07 825, DE 32 07 847, DE 33 22 950 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 265 832, EP 269 977, EP 270 974, EP 273 125 sowie EP 339 550 bekannt.

[0028] Zu den gegebenenfalls, insbesondere in flüssigen erfindungsgemäßen Mitteln vorhandenen üblichen Enzymstabilisatoren gehören Aminoalkohole, beispielsweise Mono-, Di-, Triethanol- und -propanolamin und deren Mischungen, niedere Carbonsäuren, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 376 705 und EP 378 261 bekannt, Borsäure beziehungsweise Alkaliborate, Borsäure-Carbonsäure-Kombinationen, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 451 921 bekannt, Borsäureester, wie beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 93/11215 oder der europäischen Patentanmeldung EP 511 456 bekannt, Boronsäurederivate, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 583 536 bekannt, Calciumsalze, beispielsweise die aus der europäischen Patentschrift EP 28 865 bekannte Ca-Ameisensäure-Kombination, Magnesiumsalze, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 378 262 bekannt, und/oder schwefelhaltige Reduktionsmittel, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 080 748 oder EP 080 223 bekannt.

[0029] Zu den geeigneten Schauminhibitoren gehören langkettige Seifen, insbesondere Behenseife, Fettsäureamide, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse, Organopolysiloxane und deren Gemische, die darüberhinaus mikrofeine, gegebenenfalls silanierte oder anderweitig hydrophobierte Kieselsäure enthalten können. Zum Einsatz in partikelförmigen Mitteln sind derartige Schauminhibitoren vorzugsweise an granulare, wasserlösliche Trägersubstanzen gebunden, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 34 36 194, den europäischen Patentanmeldungen EP 262 588, EP 301 414, EP 309 931 oder der europäischen Patentschrift EP 150 386 beschrieben.

[0030] In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Mittel teilchenförmig, weist ein Schüttgewicht insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 800 g/l auf und enthält bis zu 6 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 5 Gew.-% synthetisches Aniontensid aus der Gruppe umfassend Alkylbenzolsulfonat und Alkylsulfat, bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 8 Gew.-% Seife, 2 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 12 Gew.-% nichtionisches Tensid in Form alkoxylierter Fettalkohole, insbesondere eines etwa 1:1-Gemisches aus niedrig ethoxyliertem Fettalkohol, beispielsweise 5-fach ethoxyliertem C_{16/18}-Fettalkohol, mit höher ethoxyliertem Fettalkohol, beispielsweise 14-fach ethoxyliertem C_{16/18}-Fettalkohol, 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% Alkalimetasilikat, 4 Gew.-% bis 10 Gew.-% Alkalisilikat mit einem Verhältnis von Alkalimetalloxid zu Siliziumdioxid von etwa 1, 4 Gew.-% bis 50 Gew.-% Alkalicarbonat, bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Komplexbildner aus der Klasse der Phosphonsäuren, bis zu 30 Gew.-% wasserlöslichen anorganischen Builder, insbesondere Natriumtripolyphosphat, bis zu 6 Gew.-%, insbesondere bis zu 4 Gew.-% organischen Cobuilder, bis zu 0,5 Gew.-% optischen Aufheller und 0,4 Gew.-% bis 2 Gew.-% schmutzablösevermögendes Polymer.

[0031] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform umfaßt ein pulverförmiges Mittel mit einem Schüttgewicht von vorzugsweise 700 g/l bis 900 g/l, das frei von Builder, synthetischem Aniontensid und Seife ist und 8 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionisches Tensid, 7,5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Alkalimetasilikat, 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% Alkalisilikat mit einem Verhältnis von Alkalimetalloxid zu Siliziumdioxid von etwa 1, 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalicarbonat, 0,3 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% Komplexbildner, bis zu 0,5 Gew.-% optischen Aufheller, bis zu 0,5 Gew.-% Schaumregulator, bis zu 1 Gew.-% Enzym, insbesondere Protease, und 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-% schmutzablösevermögendes Polymer enthält.

[0032] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes pulverförmiges Mittel, insbesondere zur Verwendung als sogenanntes Waschalkali, frei von synthetischem Aniontensid und Seife und enthält bis zu 3 Gew.-% nichtionisches Tensid, 30 Gew.-% bis 70 Gew.-% Alkalimetasilikat, 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% Alkalicarbonat, 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-% Komplexbildner aus der Klasse der Phosphonsäuren, 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% wasserlöslichen anorganischen Builder, insbesondere Natriumtripolyphosphat, bis zu 0,5 Gew.-% optischen Aufheller und 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% schmutzablösevermögendes Polymer. Ein so zusammengesetztes Mittel weist vorzugsweise ein Schüttgewicht im Bereich von 800 g/l bis 1200 g/l auf und kann durch einen Mischprozeß hergestellt werden.

[0033] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform umfaßt ein pastenförmiges, im wesentlichen wasserfreies Mittel, enthaltend 20 Gew.-% bis 80 Gew.-% eines Tensidgemischs aus, bezogen auf Tensidgemisch, 40 Gew.-% bis 70 Gew.-% bei Raumtemperatur flüssigem nichtionischem Tensid der allgemeinen Formel R¹-(OC₂H₄)_n-OH, in der R¹ einen Alkyloder Alkenylrest mit 10 bis 20 C-Atomen bedeutet und der mittlere Ethoxylierungsgrad n Werte von 1 bis 8 annehmen kann, 20 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bezogen auf Tensidgemisch, bei Raumtemperatur flüssigem nichtionischem

Tensid der allgemeinen Formel $R^2-(OC_2H_4)_r-(OC_3H_6)_p-OH$, in der R^2 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 20 C-Atomen bedeutet, der mittlere Ethoxylierungsgrad r Werte von 2 bis 8 und der mittlere Propoxylierungsgrad p Werte von 1 bis 6 annehmen kann, und 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf Tensidgemisch, einer C_{10} - bis C_{22} -Carbonsäure und/oder deren Alkalisalz, sowie 20 Gew.-% bis 80 Gew.-% feste pulverförmige Bestandteile mit einer mittleren Korngröße von 5 μm bis 160 μm , vorzugsweise 10 μm bis 140 μm und insbesondere 10 μm bis 120 μm und 0,4 Gew.-% bis 2 Gew.-% schmutzablösevermögendes Polymer, und das bei 20 °C eine Viskosität im Bereich von 10 000 mPa·s bis 500 000 mPa·s bei einer Schergeschwindigkeit von 0,025 s⁻¹ sowie bei einer Schergeschwindigkeit von 0,2 s⁻¹ eine Viskosität im Bereich von 5 000 mPa·s bis 130 000 mPa·s, insbesondere von 5 000 mPa·s bis 13 000 mPa·s, und bei einer Schergeschwindigkeit von 2 s⁻¹ eine Viskosität im Bereich von 400 mPa·s bis 10 000 mPa·s, insbesondere von 400 mPa·s bis 1 600 mPa·s, aufweist. Ein solches Mittel kann beispielsweise nach dem in der deutschen Patentanmeldung DE 43 32 849 beschriebenen Verfahren hergestellt und analog zur dortigen Offenbarung in der gewerblichen Wäscherei angewendet werden.

Beispiele

(Vergleich, gemäß dem Stand der Technik)

[0034] Pulverförmige Waschmittel der in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung wurden auf ihre Waschleistung gegenüber fettigen Anschmutzungen getestet. Dazu wurden die in den Tabellen 2 und 3 aufgeführten standardisierten Testanschmutzungen (auf 1-mal mit dem jeweiligen zu testenden Waschmittel vorgewaschenem und getrocknetem Gewebe) in einer Waschmaschine E-Lux FL 120-MP mit Dampfheizung im 1-Badverfahren gewaschen (Waschmitteldosierung 5 g/l; es stellte sich ein pH-Wert in der Waschlauge von 11,5 ein). Die Testgewebe wurden anschließend getrocknet und ihre Sauberkeit beziehungsweise Fleckfreiheit wurde durch ein Testpanel von 5 Personen bewertet. Dabei wurde das folgende Bewertungssystem zugrundegelegt

0 = restlose Fleckentfernung

1 = leichte Rückstände

2 = deutlich sichtbare Rückstände

3 = fast wie Ausgangswert

[0035] Die Mittelwerte aus den Einzelbewertungen sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben. Man erkennt, daß die Mittel M1 und M2 signifikant bessere Soil-release-Eigenschaften besitzen als Mittel, denen das schmutzablösevermögende Polymer fehlt.

Tabelle 1:

Zusammensetzung [Gew.-%]				
	M1	M2	V1	V2
Niotensid ^{a)}	5	5 5 5		
Niotensid ^{b)}	5	5 5 5		
SP1 ^{c)}	0,7	-	-	-
SP2 ^{d)}	-	0,7	-	-
CMC/MC ^{e)}	-	-	0,7	-
Natriummetasilikat	25	25	25	25
Natriumsilikat (1:1)	4	4 4 4		
Hydroxyethandiphosphonat	0,3	0,3	0,3	0,3

a) 5-fach ethoxylierter C_{16/18}-Fettalkohol

b) 14-fach ethoxylierter C_{16/18}-Fettalkohol

c) Polymer aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat (Velvetol® 251C, Hersteller Rhône-Poulenc)

d) Methylhydroxypropylcellulose, Gehalt an Methoxygruppen ca. 27 %, Gehalt an Hydroxypropoxygruppen ca. 6 %

e) Mischung (2,5:1) aus Carboxymethylcellulose und Methylcellulose

Tabelle 1: (fortgesetzt)

Zusammensetzung [Gew.-%]				
	M1	M2	V1	V2
Na ₂ CO ₃	30	30	30	30,7
Na-tripolyphosphat	24	24	24	24
Wasser	6	6	6	6

Tabelle 2:

Bewertung der Waschleistung an Polyester				
Anschmutzung	Waschmittel			
	M1	M2	V1	V2
A	2,2	0,8	2,4	3,0
B	0,6	0,2	1,0	2,2
C	n.b.	2,8	3,0	3,0

n.b. : nicht bestimmt

Anschmutzungen: **A** gebrauchtes Motoröl; 8 Tropfen
B 10 g Staub/Hautfett-Paste auf 100 ml Motoröl; 12 Tropfen
C Lippenstift Marbert^(R) Nr. 40; 0,15 g

Tabelle 3:

Waschleistung an Mischgewebe Polyester/Baumwolle 50:50				
Anschmutzung	Waschmittel			
	M1	M2	V1	V2
A	2,4	2,0	2,6	2,4
B	1,8	1,8	1,8	2,0
C	2,2	2,6	2,6	2,6

Anschmutzungen: **A** gebrauchtes Motoröl; 2 Tropfen
B 10 g Staub/Hautfett-Paste auf 100 ml Motoröl; 4 Tropfen
C Lippenstift Marbert^(R) Nr. 40; 0,05 g

Patentansprüche

- Hochalkalisches Waschmittel mit einem pH-Wert im Bereich von 12 bis 13 bei einer Konzentration von 1 Gew.-%, enthaltend nichtionisches Tensid, **dadurch gekennzeichnet, daß** es ein schmutzablösevermögendes Polymer enthält
- Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das schmutzablösevermögende Polymer ein Copolyester aus Dicarbonsäure, Diol und Polydiol und/oder ein nichtionischer Hydroxyalkylcelluloseether ist
- Mittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das schmutzablösevermögende Polymer ein nichtionischer Hydroxyalkylcelluloseether ist, ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- und/oder Hydroxybutylcellulosen, die zusätzlich Alkylethergruppen, insbesondere Methyl-, Ethyl- und/oder Propylgruppen, tragen können.

4. Mittel nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** im Polymer der Gehalt an Hydroxyalkoxygruppen im Bereich von 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf nichtionischen Hydroxyalkylcelluloseether, liegt
- 5 5. Mittel nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** im Polymer zusätzlich Alkoxygruppen vorhanden sind und deren Gehalt 15 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf nichtionischen Hydroxyalkylcelluloseether, beträgt.
- 10 6. Mittel nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das schmutzablösevermögende Polymer Methyl-hydroxyethylcellulose, Methyl-hydroxypropylcellulose, Methyl-hydroxybutylcellulose, Ethyl-hydroxyethylcellulose, Ethyl-hydroxypropylcellulose und/oder Ethyl-hydroxybutylcellulose ist.
- 15 7. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das schmutzablösevermögende Polymer ein Polyester aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat ist, in dem die Polyethylen glykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt
- 20 8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** es das schmutzablösevermögende Polymer in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 3 Gew.-% enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 30 Gew.-% bis 85 Gew.-%, insbesondere 35 Gew.-% bis 80 Gew.-% Alkalisierungsmittel, zu denen insbesondere Alkalimetasilikate, Alkalicarbonate und die Alkalihydroxide zu rechnen sind, enthält
- 25 10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 1,5 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionisches Tensid enthält.
- 30 11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** es teilchenförmig ist, ein Schüttgewicht insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 800 g/l aufweist und bis zu 6 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 5 Gew.-% synthetisches Aniontensid aus der Gruppe umfassend Alkylbenzolsulfonat und Alkylsulfat, bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 8 Gew.-% Seife, 2 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 12 Gew.-% nichtionisches Tensid in Form alkoxylierter Fettalkohole, insbesondere eines etwa 1:1-Gemisches aus niedrig ethoxyliertem Fettalkohol mit höher ethoxyliertem Fettalkohol, 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% Alkalimetasilikat, 4 Gew.-% bis 10 Gew.-% Alkalisilikat mit einem Verhältnis von Alkalimetalloxid zu Siliziumdioxid von etwa 1, 4 Gew.-% bis 50 Gew.-% Alkalicarbonat, bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Komplexbildner aus der Klasse der Phosphonsäuren, bis zu 30 Gew.-% wasserlöslichen anorganischen Builder, insbesondere Natriumtripolyphosphat, bis zu 6 Gew.-%, insbesondere bis zu 4 Gew.-% organischen Cobuilder, bis zu 0,5 Gew.-% optischen Aufheller und 0,4 Gew.-% bis 2 Gew.-% schmutzablösevermögendes Polymer enthält.
- 35 12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** es teilchenförmig ist, ein Schüttgewicht von insbesondere 700 g/l bis 900 g/l aufweist, frei von Builder, synthetischem Aniontensid und Seife ist und 8 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionisches Tensid, 7,5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Alkalimetasilikat, 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% Alkalisilikat mit einem Verhältnis von Alkalimetalloxid zu Siliziumdioxid von etwa 1, 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalicarbonat, 0,3 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% Komplexbildner, bis zu 0,5 Gew.-% optischen Aufheller, bis zu 0,5 Gew.-% Schaumregulator, bis zu 1 Gew.-% Enzym, insbesondere Protease, und 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-% schmutzablösevermögendes Polymer enthält
- 40 13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** es teilchenförmig und frei von synthetischem Aniontensid und Seife ist und bis zu 3 Gew.-% nichtionisches Tensid, 30 Gew.-% bis 70 Gew.-% Alkalimetasilikat, 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% Alkalicarbonat, 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-% Komplexbildner aus der Klasse der Phosphonsäuren, 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% wasserlöslichen anorganischen Builder, insbesondere Natriumtripolyphosphat, bis zu 0,5 Gew.-% optischen Aufheller und 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% schmutzablösevermögendes Polymer enthält sowie insbesondere ein Schüttgewicht im Bereich von 800 g/l bis 1200 g/l aufweist.
- 45 14. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** es pastenförmig und im wesentlichen wasserfrei ist und 20 Gew.-% bis 80 Gew.-% eines Tensidgemischs aus, bezogen auf Tensidgemisch, 40 Gew.-% bis 70 Gew.-% bei Raumtemperatur flüssigem nichtionischem Tensid der allgemeinen Formel $R^1-(OC_2H_4)_n-OH$, in der R^1 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 20 C-Atomen bedeutet und der mittlere Ethoxyierungsgrad n

Werte von 1 bis 8 annehmen kann, 20 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bezogen auf Tensidgemisch, bei Raumtemperatur flüssigem nichtionischem Tensid der allgemeinen Formel $R^2-(OC_2H_4)_r-(OC_3H_6)_p-OH$, in der R^2 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 20 C-Atomen bedeutet, der mittlere Ethoxylierungsgrad r Werte von 2 bis 8 und der mittlere Propoxylierungsgrad p Werte von 1 bis 6 annehmen kann, und 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf Tensidgemisch, einer C_{10} - bis C_{22} -Carbonsäure und/oder deren Alkalisalz, sowie 20 Gew.-% bis 80 Gew.-% feste pulverförmige Bestandteile mit einer mittleren Korngröße von 5 μm bis 160 μm , vorzugsweise 10 μm bis 140 μm und insbesondere 10 μm bis 120 μm und 0,4 Gew.-% bis 2 Gew.-% schmutzablösevermögendes Polymer, und das bei 20 °C eine Viskosität im Bereich von 10 000 mPa·s bis 500 000 mPa·s bei einer Schergeschwindigkeit von 0,025 s⁻¹ sowie bei einer Schergeschwindigkeit von 0,2 s⁻¹ eine Viskosität im Bereich von 5 000 mPa·s bis 130 000 mPa·s, insbesondere von 5 000 mPa·s bis 13 000 mPa·s, und bei einer Schergeschwindigkeit von 2 s⁻¹ eine Viskosität im Bereich von 400 mPa·s bis 10 000 mPa·s, insbesondere von 400 mPa·s bis 1 600 mPa·s, aufweist.

Claims

1. A highly alkaline detergent having a pH of 12 to 13 in a concentration of 1% by weight and containing nonionic surfactant, **characterized in that** it contains a soil-release polymer.
2. A detergent as claimed in claim 1, **characterized in that** the soil-release polymer is a copolyester of dicarboxylic acid, diol and polydiol and/or a nonionic hydroxyalkyl cellulose ether.
3. A detergent as claimed in claim 1 or 2, **characterized in that** the soil-release polymer is a nonionic hydroxyalkyl cellulose ether selected from the group consisting of hydroxyethyl, hydroxypropyl and/or hydroxybutyl celluloses which may additionally bear alkyl ether groups and more particularly methyl, ethyl and/or propyl groups.
4. A detergent as claimed in claim 3, **characterized in that** the content of hydroxyalkoxy groups in the polymer is in the range from 1 to 20% by weight, preferably in the range from 2 to 15% by weight and more particularly in the range from 5 to 10% by weight, based on nonionic hydroxyalkyl cellulose ether.
5. A detergent as claimed in claim 3 or 4, **characterized in that** the polymer additionally contains alkoxy groups and its content of alkoxy groups is in the range from 15 to 30% by weight and more particularly in the range from 20 to 30% by weight, based on nonionic hydroxyalkyl cellulose ether.
6. A detergent as claimed in claim 5, **characterized in that** the soil release polymer is methyl hydroxyethyl cellulose, methyl hydroxypropyl cellulose, methyl hydroxybutyl cellulose, ethyl hydroxyethyl cellulose, ethyl hydroxypropyl cellulose and/or ethyl hydroxybutyl cellulose.
7. A detergent as claimed in claim 1, **characterized in that** the soil release polymer is a polyester of ethylene terephthalate and polyethylene oxide terephthalate in which the polyethylene glycol units have molecular weights of 750 to 5,000 and the molar ratio of ethylene terephthalate to polyethylene oxide terephthalate is 50:50 to 90:10.
8. A detergent as claimed in any of claims 1 to 7, **characterized in that** it contains the soil-release polymer in quantities of 0.5 to 5% by weight and more particularly in quantities of 1 to 3% by weight.
9. A detergent as claimed in any of claims 1 to 8, **characterized in that** it contains 30 to 85% by weight and more particularly 35 to 80% by weight of alkalizing agents including, in particular, alkali metal metasilicates, alkali metal carbonates and alkali metal hydroxides.
10. A detergent as claimed in any of claims 1 to 9, **characterized in that** it contains 1 to 25% by weight and more particularly 1.5 to 15% by weight nonionic surfactant.
11. A detergent as claimed in any of claims 1 to 10, **characterized in that** it is particulate, has a bulk density of, in particular, 650 to 800 g/l and contains up to 6% by weight and more particularly 2 to 5% by weight of synthetic anionic surfactant from the group consisting of alkyl benzenesulfonate and alkyl sulfate, up to 10% by weight and more particularly 3 to 8% by weight of soap, 2 to 15% by weight and more particularly 5 to 12% by weight nonionic surfactant in the form of alkoxylated fatty alcohols, more particularly a ca. 1:1 mixture of low-ethoxylated fatty alcohol with a relatively highly ethoxylated fatty alcohol, 20 to 50% by weight alkali metal metasilicate, 4 to 10% by weight alkali metal silicate with a ratio of alkali metal oxide to silicon dioxide of about 1, 4 to 50% by weight

alkali metal carbonate, up to 2% by weight and more particularly 0.1 to 2% by weight complexing agent from the class of phosphonic acids, up to 30% by weight water-soluble inorganic builder, more particularly sodium tripolyphosphate, up to 6% by weight and more particularly up to 4% by weight organic cobuilder, up to 0.5% by weight optical brightener and 0.4 to 2% by weight soil-release polymer.

5
12. A detergent as claimed in any of claims 1 to 9, **characterized in that** it is particulate, has a bulk density of 700 to 900 g/l, is free from builder, synthetic anionic surfactant and soap and contains 8 to 15% by weight nonionic surfactant, 7.5 to 30% by weight alkali metal metasilicate, 2 to 6% by weight alkali metal silicate with a ratio of alkali metal oxide to silicon dioxide of about 1, 20 to 40% by weight alkali metal carbonate, 0.3 to 1.5% by weight complexing agent, up to 0.5% by weight optical brightener, up to 0.5% by weight foam regulator, up to 1 % by weight enzyme, more particularly protease, and 0.2 to 1% by weight soil-release polymer.

10
13. A detergent as claimed in any of claims 1 to 9, **characterized in that** it is particulate and is free from synthetic anionic surfactant and soap and contains up to 3% by weight nonionic surfactant, 30 to 70% by weight alkali metal metasilicate, 2 to 15% by weight alkali metal carbonate, 0.2 to 1% by weight complexing agent from the class of phosphonic acids, 10 to 40% by weight water-soluble inorganic builder, more particularly sodium tripolyphosphate, and up to 0.5% by weight optical brightener and 0.5 to 3% by weight soil-release polymer and, more particularly, has a bulk density of 800 to 1,200 g/l.

15
20
25
30
14. A detergent as claimed in any of claims 1 to 9, **characterized in that** it is a paste and is substantially free from water and contains 20 to 80% by weight of a surfactant mixture of - based on surfactant mixture - 40 to 70% by weight nonionic surfactant liquid at room temperature with the general formula $R^1-(OC_2H_4)_n-OH$, where R^1 is an alkyl or alkenyl group containing 10 to 20 carbon atoms and the average degree of ethoxylation n may assume a value of 1 to 8, 20 to 50% by weight - based on surfactant mixture - of nonionic surfactant liquid at room temperature with the general formula $R^2-(OC_2H_4)_r-(OC_3H_6)_p-OH$, where R^2 is an alkyl or alkenyl group containing 10 to 20 carbon atoms, the average degree of ethoxylation r may assume a value of 2 to 8 and the average degree of propoxylation p may assume a value of 1 to 6, and 1 to 10% by weight - based on surfactant mixture - of a C_{10} to C_{22} carboxylic acid and/or an alkali metal salt thereof and 20 to 80% by weight of solid powder-form constituents with a mean particle size of 5 to 160 μm , preferably 10 to 140 μm and more particularly 10 to 120 μm and 0.4 to 2% by weight of soil-release polymer and which has a viscosity at 20°C of 10,000 to 500,000 mPa.s at a shear rate of 0.025 s^{-1} , a viscosity of 5,000 to 130,000 mPa.s and more particularly 5,000 to 13,000 mPa.s at a shear rate of 0.2 s^{-1} and a viscosity of 400 to 10,000 and more particularly 400 to 1,600 mPa.s at a shear rate of 2 s^{-1} .

35 Revendications

1. Produit de lavage hautement alcalin ayant une valeur de pH dans la zone de 12 à 13, pour une concentration de 1 % en poids, contenant un agent tensioactif non ionique,
caractérisé en ce qu'
40 il contient un polymère qui a la capacité de détacher la saleté.

2. Produit selon la revendication 1,
caractérisé en ce que
le polymère qui a la capacité de détacher la saleté est un copolymère à base d'acide dicarboxylique, de diol et polydiol et/ou d'un éther d'hydroxyalkyle et de cellulose non ionique.

3. Produit selon la revendication 1 ou la revendication 2,
caractérisé en ce que
le polymère qui a la capacité de détacher la saleté est un éther d'hydroxyalkyle et de cellulose non ionique choisi dans le groupe des hydroxyéthyl, des hydroxypropyl. et/ou des hydroxybutyl celluloses, qui peuvent porter en supplément des groupes éther d'alkyle. en particulier des groupes méthyl, éthyle et/ou propyle.

4. Produit selon la revendication 3,
caractérisé en ce que
55 dans le polymère la teneur en groupe hydroxyalkyle se situe dans la zone de 1 % en poids à 20 % en poids en particulier allant de 2 % en poids à 15 % en poids et d'une manière particulièrement préférée allant de 5 % en poids à 10 % en poids, à chaque fois rapporté à l'éther d'hydroxyalkyl cellulose non ionique.

5. Produit selon la revendication 3 ou la revendication 4,

caractérisée en ce qu'

il y a en supplément dans le polymère des groupes alkoxy dont la teneur s'élève à de 15 % en poids à 30 % en poids, en particulier à 20 % en poids à 30 % en poids à chaque fois rapporté à l'éther d'hydroxy alkyle-cellulose non ionique.

6. Produit selon la revendication 5,

caractérisé en ce que

le polymère qui a la capacité de détacher la saleté est la méthylhydroxyl-éthyl cellulose, la méthyl hydroxypropyl cellulose, la méthyl hydroxybutyl cellulose, l'éthyl-hydroxyéthyl cellulose, l'éthyl hydroxypropyl cellulose et/ou l'éthyl hydroxybutyl cellulose.

7. Produit selon la revendication 1,

caractérisé en ce que

le polymère qui a la possibilité de détacher la saleté est un polyester à base d'éthylène téréphtalate et de téréphtalate de polyéthylène glycol possédant des poids moléculaires allant de 750 à 5000 et dans lequel le rapport molaire de téréphtalate d'éthylène au téréphtalate de polyéthylène oxyde s'élève à de 50 :50 à 90 :10.

8. Produit selon l'une des revendications 1 à 7,

caractérisé en ce qu'

il contient le polymère qui a la capacité de détacher la saleté en quantité allant de 0,5 % en poids à 5 % en poids, en particulier de 1 % en poids à 3 % en poids.

9. Produit selon l'une des revendications 1 à 8,

caractérisé en ce qu'

il contient de 30 % en poids à 85 % en poids, en particulier de 35 % en poids à 80 % en poids, d'un agent d'alcalinisation parmi lesquels on doit compter en particulier des silicates de métal alcalin, des carbonates de métal alcalin, et des hydroxydes de métal alcalin.

10. Produit selon l'un des revendications 1 à 9,

caractérisé en ce qu'

il contient de 1 % en poids à 25 % en poids, en particulier de 1,5 % en poids à 15 % en poids, d'agent tensioactif non ionique.

11. Produit selon l'une des revendications 1 à 10

caractérisé en ce qu'

il est sous forme de particules. il possède une densité apparente en particulier dans la zone de 650 g/l à 800 g/l et il contient jusqu'à 6 % en poids - en particulier de 2 % en poids à 5 % en poids - d'agent tensioactif anionique choisi dans le groupe qui comprend les alkylbenzène sulfonates et les alkyl sulfates, jusqu'à 10 % en poids. - en particulier de 3 % en poids à 8 % en poids de savons, de 2 % en poids à 15 % en poids - en particulier de 5 % en poids à 12 % en poids d'agent tensioactif non ionique sous la forme d'alcools gras alcoxylés, en particulier un mélange à environ 1 : 1 à base d'alcool gras faiblement éthoxylé avec un alcool gras plus fortement éthoxylé, de 20 % en poids à 50 % en poids de métasilicate alcalin, de 4 % en poids à 10 % en poids de silicate de métal alcalin ayant un rapport de l'oxyde de métal alcalin au dioxyde de silicium d'environ 1, de 4 % en poids à 50 % en poids de carbonate de métal alcalin, jusqu'à 2 % en poids, en particulier de 0.1 % en poids à 2 % en poids d'agent complexant choisi dans la classe des acides phosphoniques, jusqu'à 30 % en poids d'agents de structuration minéraux solubles dans l'eau - en particulier du tripolyphosphate de sodium - jusqu'à 6 % en poids - en particulier jusqu'à 4 % en poids d'agent de costructuration organique, jusqu'à 0,5 % en poids d'azurant optique et de 0,4 % en poids à 2 % en poids de polymère qui a la capacité de détacher la saleté.

12. Produit selon l'une des revendications 1 à 9,

caractérisé en ce qu'

il est sous forme de particules, il possède une densité apparente de - en particulier - 700 g/l à 900 g/l, il est dépourvu d'agent de structuration, d'agent tensioactif anionique synthétique et de savon et il contient de 8 % en poids à 15 % en poids d'agent tensioactif non ionique, de 7,5 % en poids à 30 % en poids de métasilicate de métal alcalin, de 2 % en poids à 8 % en poids de silicate de métal alcalin ayant un rapport d'oxyde de métal alcalin au dioxyde de silicium d'environ 1, de 20 % en poids à 40 % en poids de carbonate de métal alcalin, de 0,3 % en poids à 1,5 % en poids d'agent complexant, jusqu'à 0,5 % en poids d'azurant optique, jusqu'à 0,5 % en poids de régulateur

de mousse, jusqu'à 1 % en poids d'enzyme - en particulier des protéases - et 0,2 % en poids à 1 % en poids de polymère qui a la capacité de détacher la saleté.

13. Produit selon l'une des revendications 1 à 9,

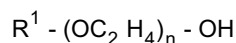
caractérisé en ce qu'

il est sous forme de particules, il est dépourvu d'agent tensioactif anionique synthétique et de savon, et contient jusqu'à 3 % en poids d'agent tensioactif non ionique, de 30 % en poids à 70 % en poids de métasilicate de métal alcalin, de 2 % en poids à 15 % en poids de carbonate de métal alcalin, de 0,2 % en poids à 1 % en poids d'agent complexant choisi dans la classe des acides phosphoniques, de 10 % en poids à 40 % en poids d'agent de structuration minéral soluble dans l'eau, en particulier du tripolyphosphate de sodium, Jusqu'à 0,5 % en poids d'azurant optique, et de 0,5 % en poids à 3 % en poids de polymère qui a la capacité de détacher la saleté, et possède en particulier une densité apparente dans la zone de 800 g/l à 1200 g/l.

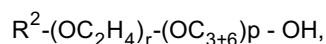
14. Produit selon l'une des revendications 1 à 9,

caractérisé en ce qu'

il est sous forme de pâte et il est essentiellement anhydre, il contient de 20 % en poids à 80 % en poids d'un mélange d'agents tensioactifs, à base de rapporté au mélange d'agents tensioactifs 40 % en poids à 70 % en poids d'un tensioactif non ionique liquide à température ambiante, de formule générale



dans laquelle R^1 signifie un reste alkyle ou alkényle ayant de 10 à 20 atomes de carbone, et peut prendre des valeurs moyennes de degré d'éthoxylation moyennes n allant de 1 à 8, de 20 % en poids à 50 % en poids rapporté au mélange tensioactif d'un tensioactif non ionique liquide à température ambiante de formule générale



dans laquelle R^2 est 1. reste alkyle ou alkylène ayant 10 à 20 atomes de C, avec un degré d'éthoxylation moyen r de 2 à 8, et des valeurs moyennes de degré de propoxylation de 1 à 6, et de 1 % en poids à 10 % en poids - rapporté au mélange d'agents tensioactifs - d'un acide carboxylique en C_{10} à C_{22} et/ou de ses sels de métal alcalin, ainsi qu'il contient 20 % en poids à 80 % en poids de constituants solides pulvérulents ayant une taille moyenne de graine allant de 5 μm à 160 μm , de préférence de 10 μm à 140 μm et en particulier de 10 à 120 μm et 0,4 % à 2 % en poids d'un polymère capable de détacher la saleté, et le point possède une viscosité à 20°C dans la zone allant de 10.000 mPa.s à 50.000 mPa.s pour une vitesse de cisaillement de 0,025 s^{-1} , ainsi que pour une vitesse de cisaillement de 0,2 s^{-1} une viscosité dans la zone allant de 5.000 mPa.s à 130.000 mPa.s, en particulier de 5.000 mPa.s à 13.000 mPa.s et pour une vitesse de cisaillement de 2 s^{-1} , une viscosité dans la zone de 400 mPa.s à 10.000 mPa.s, en particulier de 400 mPa.s à 1.600 mPa.s.