



(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2018 217 399.0**

(22) Anmeldetag: **11.10.2018**

(43) Offenlegungstag: **16.04.2020**

(51) Int Cl.: **C11D 3/32 (2006.01)**

C11D 1/00 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

(71) Anmelder:

Henkel AG & Co. KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

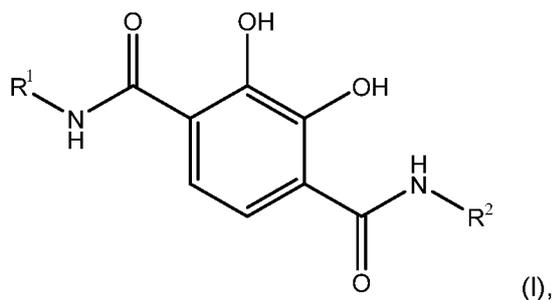
(72) Erfinder:

**Pegelow, Ulrich, Dr., 40597 Düsseldorf, DE;
Schümann, Sabine, 41470 Neuss, DE; Job,
Mareile, Dr., 51375 Leverkusen, DE; Meier, Frank,
Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Kropf, Christian, Dr.,
40724 Hilden, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Flüssige Zusammensetzung mit Dihydroxyterephthalsäurediamid-Verbindung und hoher Tensidmenge**

(57) Zusammenfassung: Catecholverbindungen der Formel
(I)



worin

R¹ und R² unabhängig voneinander für einen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen stehen, lassen sich einfach und stabil in flüssige Zusammensetzungen mit einem Tensidgehalt von 20 bis 70 Gew.-% einarbeiten. Es werden dabei konzentrierte flüssige Tensidzusammensetzungen erhalten, die lagerstabil sind und eine hervorragende Waschkraft aufweisen.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft flüssige Tensidzusammensetzungen mit hohem Tensidgehalt, die sich insbesondere als Waschmittel für die Textilwäsche eignen.

[0002] Während die Formulierung pulverförmiger, Bleichmittel enthaltender Wasch- und Reinigungsmittel heute keinerlei Probleme mehr bereitet, stellt die Formulierung stabiler flüssiger, Bleichmittel enthaltender Wasch- und Reinigungsmittel nach wie vor ein Problem dar. Aufgrund des üblicherweise Fehlens des Bleichmittels in flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln werden solche Anschmutzungen, die normalerweise insbesondere aufgrund der enthaltenen Bleichmittel entfernt werden, entsprechend häufig nur in unzureichender Weise entfernt. Ein ähnliches Problem besteht auch für Bleichmittel-freie Color-Waschmittel, bei denen das Bleichmittel weggelassen wird, um die Farbstoffe im Textil zu schonen und deren Ausbleichen zu verhindern. Bei fehlendem Bleichmittel kommt erschwerend hinzu, dass anstatt der Entfernung der sogenannten bleichbaren Anschmutzungen, die normalerweise durch den Einsatz von Bleichmittel auf Persauerstoffbasis wenigstens anteilsweise entfernt werden, aufgrund des Waschvorgangs häufig im Gegenteil sogar eine Intensivierung und/oder Verschlechterung der Entfernbareit der Anschmutzung herbeigeführt wird, was nicht zuletzt auf initiierte chemische Reaktionen zurückzuführen sein dürfte, die beispielsweise in der Polymerisierung bestimmter in den Anschmutzungen enthaltener Farbstoffe bestehen können.

[0003] Derartige Probleme treten insbesondere bei Anschmutzungen auf, die polymerisierbare Substanzen enthalten. Bei den polymerisierbaren Substanzen handelt es sich vor allem um polyphenolische Farbstoffe, vorzugsweise um Flavonoide, insbesondere aus der Klasse der Anthocyanidine oder Anthocyane. Die Anschmutzungen können insbesondere durch Lebensmittelprodukte oder Getränke verursacht worden sein, die entsprechende Farbstoffe enthalten. Bei den Anschmutzungen kann es sich insbesondere um Flecken von Früchten oder Gemüse oder auch Rotweinflecken handeln, die insbesondere polyphenolische Farbstoffe, vor allem solche aus der Klasse der Anthocyanidine oder Anthocyane, enthalten.

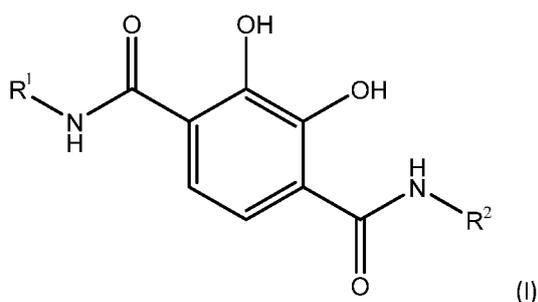
[0004] Die deutschen Patentanmeldung DE 102016214660 A1 und die Druckschrift WO 2016/074936 A1 betreffen die Verwendung von Dihydroxyterephthalsäurederivaten in Wasch- und Reinigungsmitteln zur Verbesserung der Wasch- oder Reinigungsleistung.

[0005] Es hat sich gezeigt, dass sich Dihydroxyterephthalsäurediamide nur schwer in flüssige, Tensidzusammensetzungen einarbeiten lassen, da die Dihydroxyterephthalsäurediamide bei Lagerbedingungen sedimentieren. Dieses Problem besteht insbesondere bei Zusammensetzungen mit hohem Tensidgehalt.

[0006] Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich durch den Einsatz von Dihydroxyterephthalsäurediamiden mit spezieller Substitution am Amidstickstoffatom die Stabilität flüssiger Tensidzusammensetzungen verbessern lässt. Die erfindungsgemäß verwendeten Dihydroxyterephthalsäurediamide lassen sich leicht in flüssige Tensidzusammensetzungen einarbeiten. Zudem wird die Waschleistung, insbesondere in Bezug auf bleichbare Anschmutzungen, deutlich gesteigert.

[0007] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine flüssige (und bevorzugt wasserhaltige) Zusammensetzung, insbesondere für die Textilwäsche, enthaltend jeweils bezogen auf deren Gesamtgewicht

- eine Gesamtmenge von 20 bis 70 Gew.-% Tensid, und
- mindestens eine Catecholverbindung der Formel (I)



worin

R¹ und R² unabhängig voneinander für einen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen steht.

[0008] „Flüssig“, wie hierin in Bezug auf erfindungsgemäße Zusammensetzungen verwendet, schließt alle bei Standardbedingungen (20 °C, 1013 mbar) fließfähigen Zusammensetzungen in Form von Flüssigkeiten ein und erfasst insbesondere Flüssigkeiten, fließfähige Gele und pastöse Zusammensetzungen. Insbesondere schließt der Begriff auch Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten, die eine Fließgrenze besitzen, ein. Körnige Gemenge (fließfähige Feststoffe wie z.B. Pulver oder Granulatgemenge) sind bekanntermaßen keine Flüssigkeiten und daher nicht umfasst.

[0009] Eine chemische Verbindung oder deren Struktureinheit ist organisch, wenn deren Molekülstruktur mindestens eine kovalente Bindung zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff enthält.

[0010] Eine chemische Verbindung oder deren Struktureinheit ist im Umkehrschluss zur Definition „organisch“ dann anorganisch, wenn deren Molekülstruktur keine kovalente Bindung zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff enthält.

[0011] Bei den im Rahmen dieser Anmeldung für polymere Inhaltsstoffe angegebenen mittleren Molmassen handelt es sich - sofern nicht explizit anders gekennzeichnet - stets um gewichtsmittlere Molmassen M_w , die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie mit Hilfe eines RI-Detektors bestimmbar sind, wobei die Messung zweckmäßig gegen einen externen Standard erfolgt.

[0012] Eine „tensidhaltige Flotte“ ist im Sinne der Erfindung eine durch Einsatz eines tensidhaltigen Mittels unter Verdünnung mit mindestens einem Lösemittel (bevorzugt Wasser) erhältliche, flüssige Zubereitung für die Behandlung eines Substrats. Als Substrat kommen Gewebe oder Textilien (wie z.B. Kleidung) in Frage. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Zubereitungen zur Bereitstellung einer tensidhaltigen Flotte im Rahmen maschineller Reinigungsverfahren verwendet, wie sie z.B. von einer Waschmaschine für Textilien ausgeführt werden.

[0013] Alle im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Bestandteilen des Waschmittels angegebenen Mengenangaben beziehen sich, sofern nichts anderes angegeben ist, auf Gew.% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Desweiteren beziehen sich derartige Mengenangaben, die sich auf mindestens einen Bestandteil beziehen, immer auf die Gesamtmenge dieser Art von Bestandteil, die im Waschmittel enthalten ist, sofern nicht explizit etwas anderes angegeben ist. Das heißt, dass sich derartige Mengenangaben, beispielsweise im Zusammenhang mit „mindestens einem nichtionischen Tensid“, auf die Gesamtmenge von nichtionischen Tensiden die im Waschmittel enthalten ist, beziehen.

[0014] „Mindestens ein“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf 1 oder mehr, beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Im Zusammenhang mit Bestandteilen der hierin beschriebenen Zusammensetzungen bezieht sich diese Angabe nicht auf die absolute Menge an Molekülen sondern auf die Art des Bestandteils. „Mindestens ein nichtionisches Tensid“ bedeutet daher beispielsweise ein oder mehrere verschiedene nichtionische Tenside, d.h. eine oder mehrere verschiedene Arten von nichtionischen Tensiden. Zusammen mit Mengenangaben beziehen sich die Mengenangaben auf die Gesamtmenge der entsprechend bezeichneten Art von Bestandteil, wie bereits oben definiert.

[0015] Werden im Rahmen der Anmeldung Zahlenbereiche von einer Zahl zu einer anderen Zahl definiert, so sind von dem Bereich die Grenzwerte mitumfasst.

[0016] Werden im Rahmen der Anmeldung Zahlenbereiche zwischen einer Zahl und einer anderen Zahl definiert, so sind von dem Bereich die Grenzwerte nicht mitumfasst.

[0017] Der Wassergehalt wie hierin definiert bezieht sich auf den mittels der Karl Fischer Titration ermittelten Wassergehalt (Angewandte Chemie 1935, 48, 394-396; ISBN 3-540-12846-8 Eugen Scholz).

[0018] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält zwingend bezogen auf das Gewicht der erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzung Tensid in einer Gesamtmenge von 20 bis 70 Gew.-%. Dabei ist es bevorzugt, wenn Tensid in einer Gesamtmenge von 25 bis 65 Gew.-%, bevorzugt von 30 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 35 bis 45 Gew.-%, enthalten ist.

[0019] Zur Gruppe der Tenside werden die nichtionischen, die anionischen, die kationischen und die amphoteren Tenside gezählt. Erfindungsgemäß kann die erfindungsgemäße flüssige Zusammensetzung eines oder mehrere der genannten Tenside umfassen. Besonders bevorzugt umfasst die erfindungsgemäße flüssige Zusammensetzung mindestens ein anionisches Tensid. Anionisches Tensid ist besonders bevorzugt in einer Gesamtmenge von 15 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, von 15 bis 35 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der flüssigen Zusammensetzung, enthalten.

[0020] Das mindestens eine anionische Tensid ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe umfassend C₈₋₁₈-Alkylbenzolsulfonaten, Olefinsulfonaten, C₁₂₋₁₈-Alkansulfonaten, C₁₂₋₁₈-Estersulfonaten, C₁₂₋₁₈-Alkylsulfaten, C₁₂₋₁₈-Alkenylsulfaten, C₁₂₋₁₈-Fettalkoholethersulfaten und Mischungen daraus. Es hat sich gezeigt, dass sich diese Sulfonat- und Sulfat-Tenside besonders gut zur Herstellung stabiler flüssiger Zusammensetzungen mit Fließgrenze eignen. Flüssige Zusammensetzungen, die als anionisches Tensid C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholethersulfate umfassen, weisen besonders gute, dispergierende Eigenschaften auf. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch C₁₂-C₁₈-Alkansulfonate und die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

[0021] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate sind geeignete anionische Tenside.

[0022] Als Alk(en)ylsulfate werden bevorzugt die Salze der Schwefelsäurehalbester der Fettalkohole mit 12 bis 18 C-Atomen, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der Oxo-Alkohole mit 10 bis 20 C-Atomen und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Aus waschtechnischem Interesse sind die Alkylsulfate mit 12 bis 16 C-Atomen und Alkylsulfate mit 12 bis 15 C-Atomen sowie Alkylsulfate mit 14 und 15 C-Atomen bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate sind geeignete anionische Tenside.

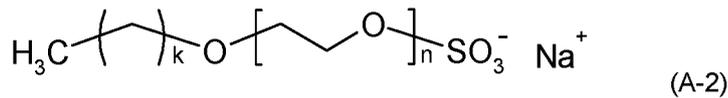
[0023] Auch Fettalkoholethersulfate, wie die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Bevorzugt sind Alkylethersulfate mit der Formel (A-1)



[0024] In dieser Formel (A-1) steht R¹ für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R¹ der Formel (A-1) sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R¹ der Formel (A-1) sind abgeleitet von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von Oxoalkoholen mit 10 bis 20 C-Atomen.

[0025] AO steht in Formel (A-1) für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung, vorzugsweise für eine Ethylenoxidgruppierung. Der Index n der Formel (A-1) ist eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 10. Ganz besonders bevorzugt ist n 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8. X ist ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na⁺ oder K⁺, wobei Na⁺ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen X⁺ können ausgewählt sein aus NH₄⁺, 1/2 Zn²⁺, 1/2 Mg²⁺, 1/2 Ca²⁺, 1/2 Mn²⁺, und deren Mischungen.

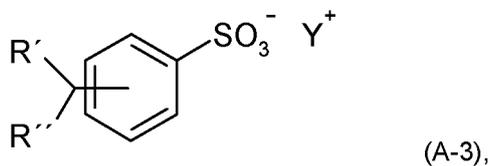
[0026] Besonders bevorzugte Waschmittel enthalten ein Alkylethersulfat ausgewählt aus Fettalkoholethersulfaten der Formel A-2



mit $k = 11$ bis 19 , $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ oder 8 . Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind Na Fettalkoholethersulfate mit 12 bis 18 C-Atomen und 2 EO ($k = 11$ bis 13 , $n = 2$ in Formel A-1). Der angegebenen Ethoxylierungsgrad stellt einen statistischen Mittelwert dar, der für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein kann. Die angegebenen Alkoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoxylyate/Ethoxylyate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).

[0027] Es ist bevorzugt, dass die flüssige Zusammensetzung eine Mischung aus Sulfonat- und Sulfat-Tensiden enthält. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung mindestens ein C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonat und gegebenenfalls zusätzlich mindestens ein C₁₂₋₁₈-Fettalkoholethersulfat als anionisches Tensid.

[0028] Es ist ganz besonders bevorzugt, wenn in der flüssigen Zusammensetzung mindestens ein anionisches Tensid der Formel (A-3) enthalten ist,



in der

R' und R'' unabhängig voneinander H oder Alkyl sind und zusammen 9 bis 19 , vorzugsweise 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 13 C-Atome enthalten, und Y⁺ ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations (insbesondere Na⁺) bedeuten.

[0029] Die Zusammensetzung kann als anionisches Tensid auch Seifen enthalten. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, (hydrierten) Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0030] Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Magnesium- oder Ammoniumsalze vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Ammoniumsalze vor, wobei sich besagtes Ammonium-Ion von mindestens einem besagten (C₂-C₆)-Alkanolamin ableitet. Weitere bevorzugte Gegenionen für die anionischen Tenside sind auch die protonierten Formen von Cholin, Triethylamin, Monoethanolamin, Triethanolamin oder Methylethylamin.

[0031] Die flüssige Zusammensetzung kann (bevorzugt gemeinsam mit mindestens einem anionischen Tensid) auch mindestens ein nichtionisches Tensid aufweisen.

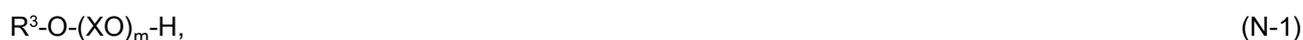
[0032] Liegen in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung mindestens ein anionisches Tensid und mindestens ein nichtionisches Tensid vor, ist es bevorzugt, wenn das Gewichtsverhältnis von anionischem zu nichtionischem Tensid im Gewichtsverhältnisbereich von 1 zu 1 bis 3 zu 1 , insbesondere von $1,5$ zu 1 bis $2,5$ zu 1 , liegt.

[0033] Das nichtionische Tensid umfasst alkoxylierte Fettalkohole, alkoxylierte Fettsäurealkylester, Fettsäureamide, alkoxylierte Fettsäureamide, Polyhydroxyfettsäureamide, Alkylphenolpolyglycoether, Aminoxide, Alkylpolyglucoside und Mischungen daraus. Es ist wiederum besonders bevorzugt, wenn bezogen auf das Gewicht der erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzung nichtionisches Tensid in einer Gesamtmenge von 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere von 7 bis 35 Ge.-%, bevorzugter von 5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 15 Gew.-%, enthalten ist.

[0034] Als nichtionisches Tensid werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 4 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO)

pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 5 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C12-14-Alkohole mit 4 EO oder 7 EO, C9-11 -Alkohol mit 7 EO, C13-15-Alkohole mit 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO (Propylenoxid)-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Geeignet sind ferner auch eine Mischung aus einem (stärker) verzweigten ethoxylierten Fettalkohol und einem unverzweigten ethoxylierten Fettalkohol, wie beispielsweise eine Mischung aus einem C₁₆-C₁₈-Fettalkohol mit 7 EO und 2-Propylheptanol mit 7 EO. Insbesondere bevorzugt enthält das Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel einen C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 7 EO oder einen C₁₃-C₁₅-Oxoalkohol mit 7 EO als nichtionisches Tensid.

[0035] Besonders bevorzugt enthält die flüssige Zusammensetzung mindestens ein nichtionisches Tensid gemäß Formel (N-1) enthalten ist



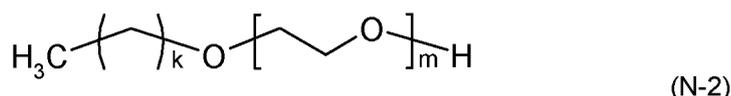
in der

- R³ für einen linearen oder verzweigten C₈-C₁₈-Alkylrest, einen Arylrest oder Alkylarylrest,
- XO unabhängig voneinander für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung,
- m für ganze Zahlen von 1 bis 50 stehen.

[0036] In der vorstehenden Formel (N-1) steht R¹ für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist R¹ ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 5 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise mit 7 bis 25 C-Atomen und insbesondere mit 10 bis 19 C-Atomen. Bevorzugte Reste R¹ sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R¹ sind abgeleitet von Fettalkoholen mit 12 bis 19 C-Atomen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von Oxoalkoholen mit 10 bis 19 C-Atomen.

[0037] AO der Formel (N-1) ist eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung, vorzugsweise eine Ethylenoxidgruppierung. Der Index m der Formel (N-1) ist eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 20 und bevorzugt 2 bis 10. Insbesondere ist m 3, 4, 5, 6 oder 7. Das erfindungsgemäße Mittel kann Mischungen von nichtionischen Tensiden enthalten, die verschiedene Ethoxylierungsgrade aufweisen. Bevorzugt sind Tenside mit Alkoxylierungs-/Ethoxylierungsgraden von mindestens 5.

[0038] Zusammenfassend sind besonders bevorzugte Fettalkoholalkoxylate solche der Formel (N-2)



mit k = 9 bis 17, m = 3, 4, 5, 6 oder 7. Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind Fettalkohole mit 10 bis 18 C-Atomen und mit 7 EO (k = 11-17, m = 7 in Formel N-2).

[0039] Solche Fettalkohol- oder Oxoalkoholethoxylate sind unter den Verkaufsbezeichnungen Dehydol[®] LT7 (BASF), Lutensol[®] AO7 (BASF), Lutensol[®] M7 (BASF) und Neodol[®] 45-7 (Shell Chemicals) erhältlich.

[0040] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten besonders bevorzugt Wasser. Es ist ganz besonders bevorzugt, wenn in der Zusammensetzung, bezogen auf deren Gesamtgewicht, Wasser in einer

Gesamtmenge von 1 bis 50 Gew.%, bevorzugter 2 bis 30 Gew.%, besonders bevorzugt 3 bis 25 Gew.%, ganz besonders bevorzugt von 5 bis 25 Gew.%, insbesondere von 5 und 45 Gew.-%, bevorzugter von 10 und 40 Gew.-%, bevorzugter von 5 bis 30 Gew.%, ganz besonders bevorzugt von 8 bis 25 Gew.%, enthalten ist.

[0041] Die flüssige Zusammensetzung enthält bevorzugt zusätzlich mindestens ein organisches Lösemittel. Geeignete organische Lösemittel umfassen ein- oder mehrwertige Alkohole oder Glykoether, wie beispielsweise Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Glykolen, wie Diglykol, Propyldiglycol, Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykolethylether, Propylenglykolpropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Methoxytriglykol, Ethoxytriglykol, Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, 2,2-dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan, Propylen-glykol-t-butylether, Di-n-octylether sowie niedermolekularen Polyalkylenglykolen, wie PEG 400, sowie Mischungen dieser Lösemittel.

[0042] Vorzugsweise werden die Lösemittel ausgewählt aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglycol, Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykolethylether, Propylenglykolpropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Methoxytriglykol, Ethoxytriglykol, Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether, Di-n-octylether sowie Mischungen dieser Lösemittel.

[0043] Vorteilhafterweise sind organische Lösemittel in einer Gesamtmenge von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 Gew.-% bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, enthalten.

[0044] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält zur besagten Menge an Tensid zwingend zusätzlich mindestens eine Catecholverbindung gemäß Formel (I). Die Catecholverbindungen gemäß Formel (I) lassen sich analog der Synthesevorschrift gemäß Beispiel 2 der WO 2016/074936 A1 bereitstellen.

[0045] Es ist bevorzugt, wenn bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Zusammensetzung die mindestens eine Catecholverbindung gemäß Formel (I) in einer Gesamtmenge von 0,05 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugter 0,1 bis 4 Gew.-%, bevorzugter von 0,2 bis 2,0 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0,3 bis 3,0 Gew.-%, enthalten ist.

[0046] Der erfindungsgemäße Effekt zeigt sich besonders, wenn die mindestens eine Catecholverbindung der Formel (I) der flüssigen Zusammensetzung ausgewählt wird ein oder mehrerer Catecholverbindungen der Formel (I), worin R¹ und R² unabhängig voneinander für einen Kohlenstoffrest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, stehen. Besonders bevorzugte Reste R¹ und R² der Formel (I) stehen unabhängig voneinander für eine lineare oder verzweigte C₃-C₂₀-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C₃-C₁₀-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C₃-C₆-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C₃-C₂₀-Alkenylgruppe, eine lineare oder verzweigte C₃-C₁₀-Alkenylgruppe, eine lineare oder verzweigte C₃-C₆-Alkenylgruppe, eine zyklische C₃-C₁₀-Alkylgruppe, eine Propylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe.

[0047] Ganz besonders bevorzugt stehen R¹ und R² der Formel (I) unabhängig voneinander für n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, Allyl, But-2-enyl oder Benzyl. n-Propyl und iso-Propyl sind dabei wiederum die am bevorzugtesten Gruppen der Reste R¹ und R².

[0048] Die Reste R¹ und R² können dabei unterschiedlich oder gleich sein. Eine symmetrische Substitution erweist sich insbesondere für die Synthese der Catecholverbindungen der Formel (I) als günstig. Ganz besonders bevorzugt sind daher die Reste R¹ und R² gemäß Formel (I) gleich.

[0049] Die erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzungen enthalten bevorzugt zusätzlich mindestens einen weiteren Aktivstoff. Aktivstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung sind insbesondere:

- Textilpflegemittel wie Weichmacher, Phobier- und Imprägniermittel gegen Wasser und Wiederanschmutzungen, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Quell- und Schiebefestmittel, UV-Absorber, kationische Polymere,

- Hautpflegemittel oder

- Parfüm(öl) oder Riechstoffe.

[0050] Bevorzugt wird mindestens ein Aktivstoff ausgewählt aus Enzymen, optischen Aufhellern, Gerüststoffen, Lösemitteln, Antiredepositionsmitteln, Farbtransferinhibitoren, Konservierungsmitteln, Parfüm oder Mischungen aus mindestens zwei der vorgenannten Aktivstoffe.

[0051] Es ist bevorzugt, wenn die erfindungsgemäße flüssige Zusammensetzung zusätzlich mindestens ein Enzym, insbesondere ausgewählt aus Protease, Amylase, Lipase, Mannanase, Cellulase, Pectatlyase oder Mischungen daraus, enthält.

[0052] „Variante“ ist auf der Ebene der Proteine der zu „Mutante“ entsprechende Begriff auf der Ebene der Nukleinsäuren. Bei den Vorgänger- oder Ausgangsmolekülen kann es sich um Wildtypenzyme handeln, das heißt solche, die aus natürlichen Quellen erhältlich sind. Es kann sich auch um Enzyme handeln, die an sich bereits Varianten darstellen, das heißt gegenüber den Wildtypmolekülen bereits verändert worden sind. Darunter sind beispielsweise Punktmutanten, solche mit Änderungen der Aminosäuresequenz, über mehrere Positionen oder längere zusammenhängende Bereiche, oder auch Hybridmoleküle zu verstehen, die aus einander ergänzenden Abschnitten verschiedener Wildtyp Enzyme zusammengesetzt sind.

[0053] Unter Aminosäureaustauschen sind Substitutionen einer Aminosäure gegen eine andere Aminosäure zu verstehen. Erfindungsgemäß werden solche Substitutionen unter Bezeichnung der Positionen, in der der Austausch erfolgt, gegebenenfalls kombiniert mit den betreffenden Aminosäuren im international gebräuchlichen Einbuchstabencode angegeben. „Austausch in Position 320“ bedeutet beispielsweise, dass eine Variante in der Position, die in der Sequenz eines Referenzproteins die Position 320 aufweist, eine andere Aminosäure aufweist. Üblicherweise werden solche Austausche auf der DNA-Ebene über Mutationen einzelner Basenpaare durchgeführt (siehe oben). „R320K“ bedeutet beispielsweise, dass das Referenzenzym an der Position 320 die Aminosäure Arginin aufweist, während die betrachtete Variante an der hiermit homologisierbaren Position über die Aminosäure Lysin verfügt. „320K“ bedeutet, dass jede beliebige, das heißt in der Regel eine natürlicherweise vorgegebene Aminosäure an einer Position, die der Position 320 entspricht, gegen ein Lysin ersetzt ist, welches sich im vorliegenden Molekül eben an dieser Stelle befindet. „R320K, L“ bedeutet, dass die Aminosäure Arginin in Position 320 gegen Lysin oder Leucin ersetzt ist. Und „R320X“ bedeutet, dass die Aminosäure Arginin in Position 320 gegen eine prinzipiell beliebige andere Aminosäure ersetzt ist.

[0054] Grundsätzlich sind die mit der vorliegenden Anmeldung bezeichneten erfindungsgemäßen Aminosäureaustausche nicht darauf beschränkt, dass sie die einzigen Austausche sind, in denen sich die betreffende Variante von dem Wildtypmolekül unterscheidet. Es ist im Stand der Technik bekannt, dass sich die vorteilhaften Eigenschaften einzelner Punktmutationen einander ergänzen können. Somit umfassen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung alle Varianten, die neben anderen Austauschen gegenüber dem Wildtypmolekül auch die erfindungsgemäßen Austausche aufweisen.

[0055] Ferner spielt es prinzipiell keine Rolle, in welcher Reihenfolge die betreffenden Aminosäureaustausche vorgenommen worden sind, das heißt ob eine entsprechende Punktmutante erfindungsgemäß weiterentwickelt wird oder zunächst beispielsweise aus einem Wildtypmolekül eine erfindungsgemäße Variante erzeugt wird, die entsprechend anderer im Stand der Technik zu findender Lehren weiterentwickelt wird. Es können auch gleichzeitig in einem Mutageneseansatz mehrere Austausche vorgenommen werden, etwa erfindungsgemäße und andere zusammen.

[0056] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn als Enzym mindestens eine Protease enthalten ist. Eine Protease ist ein Enzym, das Peptidbindungen mittels Hydrolyse spaltet. Jedes der Enzyme aus der Klasse E.C. 3.4 fällt erfindungsgemäß darunter (umfassend jede der darunterfallenden dreizehn Unterklassen). Die EC-Nummer entspricht der Enzyme Nomenklatur 1992 der NC-IUBMB, Academic Press, San Diego, California, eingeschlossen der Ergänzungen 1 bis 5, publiziert in Eur. J. Biochem. 1994, 223, 1-5; Eur. J. Biochem. 1995, 232, 1-6; Eur. J. Biochem. 1996, 237, 1-5; Eur. J. Biochem. 1997, 250, 1-6; and Eur. J. Biochem. 1999, 264, 610-650.

[0057] Subtilase benennt eine Untergruppe der Serinproteasen. Die Serinproteasen oder Serinpeptidasen sind eine Untergruppe der Proteasen, die Serin im aktiven Zentrums des Enzyms besitzen, das ein kovalentes Addukt mit dem Substrat bildet. Weiterhin sind die Subtilasen (und die Serineproteasen) dadurch charakterisiert, dass sie neben besagtem Serin mit Histidin und Aspartam zwei weitere Aminosäurereste im aktiven Zentrum aufweisen. Die Subtilasen können in 6 Unterklassen, nämlich die Subtilisin Familie, die Thermitase Familie, die Proteinase K Familie, die Familie der lantibiotischen Peptidasen, die Kexin Familie und die Pyrolysin Familie. Die als Bestandteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bevorzugt ausgenommenen oder bevorzugt in reduzierten Mengen enthaltenen Proteasen sind Endopeptidasen (EC 3.4.21).

[0058] „Proteaseaktivität“ liegt erfindungsgemäß vor, wenn das Enzym proteolytische Aktivität besitzt (EC 3.4). Verschiedenartige Proteaseaktivitäts-Typen sind bekannt: Die drei Haupttypen sind:

Trypsin-artig, wobei eine Spaltung des Amidessubstrates nach den Aminosäuren Arg oder Lys bei P1 erfolgt; Chymotrypsin-artig, wobei eine Spaltung nach einer der hydrophoben Aminosäuren bei P1 erfolgt; und Elastase-artig, wobei eine Spaltung des Amidssubstrates nach Ala bei P1 erfolgt.

[0059] Die Proteaseaktivität kann nach der in Tenside, Band 7 (1970), S. 125-132 beschriebenen Methode ermittelt werden. Sie wird dementsprechend in PE (Protease-Einheiten) angegeben. Die Proteaseaktivität eines Enzyms lässt sich gemäß gängigen Standardmethoden, wie insbesondere unter Einsatz von BSA als Substrat (Rinderalbumin) und/oder mit der AAPF-Methode.

[0060] Überraschenderweise wurde festgestellt, dass eine Protease vom Typ der alkalischen Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 oder eine hierzu hinreichend ähnliche Protease (bezogen auf die Sequenzidentität), die mehrere dieser Veränderungen in Kombination aufweist, besonders für den Einsatz in der erfindungsgemäßen flüssigen Tensidzusammensetzung geeignet und darin vorteilhafterweise verbessert stabilisiert wird. Vorteile des Einsatzes dieser Protease ergeben sich somit insbesondere hinsichtlich der Waschleistung und/oder der Stabilität.

[0061] Die Bestimmung der Identität von Nukleinsäure- oder Aminosäuresequenzen erfolgt durch einen Sequenzvergleich. Dieser Sequenzvergleich basiert auf dem im Stand der Technik etablierten und üblicherweise genutzten BLAST-Algorithmus (vgl. beispielsweise Altschul, S.F., Gish, W., Miller, W., Myers, E.W. & Lipman, D.J. (1990) „Basic local alignment search tool.“ *J. Mol. Biol.* 215:403-410, und Altschul, Stephan F., Thomas L. Madden, Alejandro A. Schaffer, Jinghui Zhang, Hheng Zhang, Webb Miller, and David J. Lipman (1997): „Gapped BLAST and PSI-BLAST: a new generation of protein database search programs“; *Nucleic Acids Res.*, 25, S.3389-3402) und geschieht prinzipiell dadurch, dass ähnliche Abfolgen von Nukleotiden oder Aminosäuren in den Nukleinsäure- oder Aminosäuresequenzen einander zugeordnet werden. Eine tabellarische Zuordnung der betreffenden Positionen wird als Alignment bezeichnet. Ein weiterer im Stand der Technik verfügbarer Algorithmus ist der FASTA-Algorithmus. Sequenzvergleiche (Alignments), insbesondere multiple Sequenzvergleiche, werden mit Computerprogrammen erstellt. Häufig genutzt werden beispielsweise die Clustal-Serie (vgl. beispielsweise Chenna et al. (2003): Multiple sequence alignment with the Clustal series of programs. *Nucleic Acid Research* 31, 3497-3500), T-Coffee (vgl. beispielsweise Notredame et al. (2000): T-Coffee: A novel method for multiple sequence alignments. *J. Mol. Biol.* 302, 205-217) oder Programme, die auf diesen Programmen beziehungsweise Algorithmen basieren. In der vorliegenden Patentanmeldung wurden alle Sequenzvergleiche (Alignments) mit dem Computer-Programm Vector NTI® Suite 10.3 (Invitrogen Corporation, 1600 Faraday Avenue, Carlsbad, Kalifornien, USA) mit den vorgegebenen Standardparametern erstellt, dessen AlignX-Modul für die Sequenzvergleiche auf ClustalW basiert.

[0062] Solch ein Vergleich erlaubt auch eine Aussage über die Ähnlichkeit der verglichenen Sequenzen zueinander. Sie wird üblicherweise in Prozent Identität, das heißt dem Anteil der identischen Nukleotide oder Aminosäurereste an denselben oder in einem Alignment einander entsprechenden Positionen angegeben. Der weiter gefasste Begriff der Homologie bezieht bei Aminosäuresequenzen konservierte Aminosäure-Austausche in die Betrachtung mit ein, also Aminosäuren mit ähnlicher chemischer Aktivität, da diese innerhalb des Proteins meist ähnliche chemische Aktivitäten ausüben. Daher kann die Ähnlichkeit der verglichenen Sequenzen auch Prozent Homologie oder Prozent Ähnlichkeit angegeben sein. Identitäts- und/oder Homologieangaben können über ganze Polypeptide oder Gene oder nur über einzelne Bereiche getroffen werden. Homologe oder identische Bereiche von verschiedenen Nukleinsäure- oder Aminosäuresequenzen sind daher durch Übereinstimmungen in den Sequenzen definiert. Solche Bereiche weisen oftmals identische Funktionen auf. Sie können klein sein und nur wenige Nukleotide oder Aminosäuren umfassen. Oftmals üben solche kleinen Bereiche für die Gesamttätigkeit des Proteins essentielle Funktionen aus. Es kann daher sinnvoll sein, Sequenzübereinstimmungen nur auf einzelne, gegebenenfalls kleine Bereiche zu beziehen. Soweit nicht an-

ders angegeben beziehen sich Identitäts- oder Homologieangaben in der vorliegenden Anmeldung aber auf die Gesamtlänge der jeweils angegebenen Nukleinsäure- oder Aminosäuresequenz.

[0063] Die Konzentration der Protease in der flüssigen Zusammensetzung beträgt von 0,001-0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 0,06 Gew.-%, bezogen auf aktives Protein.

[0064] Die erfindungsgemäßen flüssigen Tensidzusammensetzungen (besonders bevorzugt zusätzlich zur Protease) enthalten bevorzugt als Enzym mindestens ein Enzym, ausgewählt aus α -Amylase, Cellulase, Mannanase, Lipase, Pectatlyase.

[0065] Im Allgemeinen können die in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltenen Enzyme an Trägerstoffe adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen.

[0066] Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können die erhaltenen Enzyme in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form zugesetzt werden. Hierzu gehören insbesondere die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren versetzt. In einer alternativen Darreichungsform können die Enzyme auch verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem, vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind, oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0067] Die flüssigen Zusammensetzungen enthalten bevorzugt zusätzlich mindestens eine Cellulase. Eine Cellulase ist ein Enzym. Für Cellulasen können synonyme Begriffe verwendet werden, insbesondere Endoglucanase, Endo-1,4-beta-Glucanase, Carboxymethylcellulase, Endo-1,4-beta-D-Glucanase, beta-1,4-Glucanase, beta-1,4-Endoglucanhydrolase, Celludextrinase oder Avicelase. Entscheidend dafür, ob ein Enzym eine Cellulase im Sinne der Erfindung ist, ist deren Fähigkeit zur Hydrolyse von 1,4- β -D-glucosidischen Bindungen in Cellulose.

[0068] Erfindungsgemäß konfektionierbare Cellulasen (Endoglucanasen, EG) umfassen beispielsweise die pilzliche, Endoglucanase(EG)-reiche Cellulase-Präparation beziehungsweise deren Weiterentwicklungen, die von dem Unternehmen Novozymes unter dem Handelsnamen Celluzyme® angeboten wird. Die ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes erhältlichen Produkte Endolase® und Carezyme® basieren auf der 50 kD-EG, beziehungsweise der 43 kD-EG aus *Humicola insolens* DSM 1800. Weitere einsetzbare Handelsprodukte dieses Unternehmens sind Cellusoft®, Renozyme® und Celluclean®. Weiterhin einsetzbar sind beispielsweise Cellulasen, die von dem Unternehmen AB Enzymes, Finnland, unter den Handelsnamen Ecostone® und Bio-touch® erhältlich sind, und die zumindest zum Teil auf der 20 kD-EG aus *Melanocarpus* basieren. Weitere Cellulasen von dem Unternehmen AB Enzymes sind Econase® und Ecopulp®. Weitere geeignete Cellulasen sind aus *Bacillus* sp. CBS 670.93 und CBS 669.93, wobei die aus *Bacillus* sp. CBS 670.93 von dem Unternehmen Danisco/Genencor unter dem Handelsnamen Puradax® erhältlich ist. Weitere verwendbare Handelsprodukte des Unternehmens Danisco/Genencor sind „Genencor detergent cellulase L“ und IndiAge®Neutra.

[0069] Auch durch Punktmutationen erhältliche Varianten dieser Enzyme können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Cellulasen sind *Thielavia terrestris* Cellulasevarianten, die in der internationalen Offenlegungsschrift WO 98/12307 offenbart sind, Cellulasen aus *Melanocarpus*, insbesondere *Melanocarpus albomyces*, die in der internationalen Offenlegungsschrift WO 97/14804 offenbart sind, Cellulasen vom EGIII-Typ aus *Trichoderma reesei*, die in der europäischen Patentanmeldung EP 1 305 432 offenbart sind bzw. hieraus erhältliche Varianten, insbesondere diejenigen, die offenbart sind in den europäischen Patentanmeldungen EP 1240525 und EP 1305432, sowie Cellulasen, die offenbart sind in den internationalen Offenlegungsschriften WO 1992006165, WO 96/29397 und WO 02/099091. Auf deren jeweilige Offenbarung wird daher ausdrücklich verwiesen bzw. deren diesbezüglicher Offenbarungsgehalt wird daher ausdrücklich in die vorliegende Patentanmeldung mit einbezogen.

[0070] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte flüssige Zusammensetzungen sind dadurch gekennzeichnet, dass als zusätzliche Cellulase mindestens eine Cellulase aus *Melanocarpus* sp. oder *Myriococcum* sp. erhältlichlicher 20K-Cellulase oder solcher, die eine Homologie von über 80% (zunehmend bevorzugt von über 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99,0%, 99,1%, 99,2%, 99,3%, 99,4%, 99,5%, 99,6%, 99,7%, 99,8%, 99,9%) dazu aufweist.

[0071] Die aus *Melanocarpus* sp. oder *Myriococcum* sp. erhältliche 20K-Cellulase ist aus der internationalen Patentanmeldung WO 97/14804 bekannt. Sie besitzt wie dort beschrieben ein Molekulargewicht von etwa 20 kDa und weist bei 50 °C im pH-Bereich von 4 bis 9 mindestens 80% ihrer maximalen Aktivität auf, wobei noch fast 50% der maximalen Aktivität bei pH 10 erhalten bleiben. Sie kann, wie ebenfalls dort beschrieben, aus *Melanocarpus albomyces* isoliert und in gentechnisch hergestellten *Trichoderma reesei*-Transformanten produziert werden. Im Sinne der vorliegenden Erfindung brauchbar sind auch Cellulasen, die eine Homologie von über 80% (zunehmend bevorzugt von über 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99,0%, 99,1%, 99,2%, 99,3%, 99,4%, 99,5%, 99,6%, 99,7%, 99,8%, 99,9%) zur 20K-Cellulase aufweisen.

[0072] K20-Cellulase wird vorzugsweise in solchen Mengen verwendet, dass eine erfindungsgemäße Zusammensetzung eine cellulolytische Aktivität von 1 NCU/g bis 500 NCU/g (bestimmbar durch die Hydrolyse von 1-gewichtsprozentiger Carboxymethylcellulose bei 50 °C und neutralem pH und Bestimmung der dabei freigesetzten reduzierenden Zucker mittels Dinitrosalicylsäure, wie von M.J.Bailey et al. in *Enzyme Microb. Technol.* 3: 153 (1981) beschrieben; 1 NCU definiert die Enzymmenge, die reduzierenden Zucker in einer Menge erzeugt, die 1 nmol Glukose pro Sekunde entspricht), insbesondere von 2 NCU/g bis 400 NCU/g und besonders bevorzugt von 6 NCU/g bis 200 NCU/g aufweist. Daneben kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung gegebenenfalls noch weitere Cellulasen enthalten.

[0073] Eine erfindungsgemäße flüssige Zusammensetzung enthält vorzugsweise 0,001 mg bis 0,5 mg, insbesondere 0,02 mg bis 0,3 mg an cellulolytischem Protein pro Gramm der gesamten Zusammensetzung. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem Bicinchoninsäure-Verfahren (BCA-Verfahren, Pierce Chemical Co., Rockford, IL) oder dem Biuret-Verfahren (A.G. Gornall, C.S. Bardawill und M.M. David, *J. Biol. Chem.* 177, 751-766, 1948) bestimmt werden.

[0074] Es ist erfindungsgemäß wiederum besonders bevorzugt, zusätzlich zu mindestens einer ersten Cellulase aus *Melanocarpus* sp. oder *Myriococcum* sp. erhältlichlicher 20K-Cellulase oder solcher, die eine Homologie von über 80% (zunehmend bevorzugt von über 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99,0%, 99,1%, 99,2%, 99,3%, 99,4%, 99,5%, 99,6%, 99,7%, 99,8%, 99,9%) dazu aufweist mindestens eine weitere von der ersten Cellulase verschiedene zweite Cellulase einzusetzen.

[0075] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzungen zusätzlich mindestens eine Lipase enthalten. Erfindungsgemäß bevorzugte Lipase-Enzyme werden ausgewählt aus mindestens einem Enzym der Gruppe, die gebildet wird aus Triacylglycerol-Lipase (E.C. 3.1.1.3) und Lipoprotein-Lipase (E.C. 3.1.1.34) und Monoglycerid-Lipase (E.C. 3.1.1.23).

[0076] Ferner ist die in einer erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzung bevorzugt enthaltene Lipase natürlicherweise in einem Mikroorganismus der Art *Thermomyces lanuginosus* oder *Rhizopus oryzae* oder *Mucor javanicus* vorhanden oder von vorgenannten natürlicherweise vorhandenen Lipasen per Mutagenese abgeleitet. Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mindestens eine Lipase, die natürlicherweise in einem Mikroorganismus der Art *Thermomyces lanuginosus* vorhanden oder sich von vorgenannten natürlicherweise in *Thermomyces lanuginosus* vorhandenen Lipasen per Mutagenese ableitet.

[0077] Natürlicherweise vorhanden bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Lipase ein eigenes Enzym des Mikroorganismus ist. Die Lipase kann folglich in dem Mikroorganismus von einer Nukleinsäuresequenz exprimiert werden, die Teil der chromosomalen DNA des Mikroorganismus in seiner Wildtyp-Form ist. Sie bzw. die für sie codierende Nukleinsäuresequenz ist folglich in der Wildtyp-Form des Mikroorganismus vorhanden und/oder kann aus der Wildtyp-Form des Mikroorganismus aus diesem isoliert werden. Im Gegensatz hierzu wäre eine nicht natürlicherweise in dem Mikroorganismus vorhandene Lipase bzw. die für sie codierende Nukleinsäuresequenz mit Hilfe gentechnischer Verfahren in den Mikroorganismus gezielt eingebracht worden, so dass der Mikroorganismus um die Lipase bzw. die für sie codierende Nukleinsäuresequenz bereichert worden wäre. Jedoch kann eine Lipase, die natürlicherweise in einem Mikroorganismus der Art *Thermomyces lanu-*

ginosus oder *Rhizopus oryzae* oder *Mucor javanicus* vorhanden ist, aber durchaus rekombinant von einem anderen Organismus hergestellt worden sein.

[0078] Der Pilz *Thermomyces lanuginosus* (auch bekannt unter *Humicola lanuginosa*) zählt zur Klasse der Eurotiomycetes (Unterklasse Eurotiomycetidae), hierin zur Ordnung der Eurotiales und hierin zur Familie Trichocomaceae und der Gattung *Thermomyces*. Der Pilz *Rhizopus oryzae* zählt zur Klasse der Zygomyceten (Unterklasse Incertae sedis), hierin zur Ordnung Mucorales und hierin wiederum zur Familie Mucoraceae und der Gattung *Rhizopus*. Der Pilz *Mucor javanicus* zählt ebenfalls zur Klasse der Zygomyceten (Unterklasse Incertae sedis), hierin zur Ordnung Mucorales und hierin wiederum zur Familie Mucoraceae, hierin dann zur Gattung *Mucor*. Die Bezeichnungen *Thermomyces lanuginosus*, *Rhizopus oryzae* und *Mucor javanicus* sind die biologischen Artbezeichnungen innerhalb der jeweiligen Gattung.

[0079] Erfindungsgemäß bevorzugte Lipasen sind die von dem Unternehmen Amano Pharmaceuticals unter den Bezeichnungen Lipase M-AP10®, Lipase LE® und Lipase F® (auch Lipase JV®) erhältlichen Lipasenzyme. Die Lipase F® ist beispielsweise natürlicherweise in *Rhizopus oryzae* vorhanden. Die Lipase M-AP10® ist beispielsweise natürlicherweise in *Mucor javanicus* vorhanden.

[0080] Zusammensetzungen einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten mindestens eine Lipase, die ausgewählt wird aus mindestens einem oder mehreren Polypeptiden mit einer Aminosäuresequenz, die zu mindestens 90% (und zunehmend bevorzugt zu mindestens 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99,0%, 99,1%, 99,2%, 99,3%, 99,4%, 99,5%, 99,6%, 99,7%, 99,8%, 99,9%) zur Wildtyp Lipase aus dem Stamm DSM 4109 *Thermomyces lanuginosus* identisch ist. Dabei ist es erneut bevorzugt, wenn ausgehend von besagter Wildtyp Lipase aus dem Stamm DSM 4109 zumindest die Aminosäureänderung N233R vorliegt.

[0081] Es sind im Rahmen einer weiteren Ausführungsform insbesondere solche Lipasen abgeleitet von der Wildtyp Lipase aus dem Stamm DSM 4109 erfindungsgemäß bevorzugt verwendbar, die ausgewählt werden aus mindestens einem Lipase-Enzym gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13 der Druckschrift WO 00/60063 A1. Auf die Offenbarung Druckschrift WO 00/60063 A1 wird ausdrücklich vollumfänglich Bezug genommen.

[0082] Besonders bevorzugt wird in den Zusammensetzungen der Erfindung mindestens eine Lipase eingesetzt, die abgeleitet ist von der Wildtyp Lipase aus dem Stamm DSM 4109 und in der ausgehend von besagter Wildtyp Lipase mindestens eine Substitution einer elektrisch neutralen oder negativ geladenen Aminosäure durch eine positiv geladene Aminosäure erfolgte. Die Ladung wird in Wasser bei pH 10 bestimmt. Negative Aminosäuren im Sinne der Erfindung sind E, D, Y und C. Positiv geladene Aminosäuren im Sinne der Erfindung sind R, K und H, insbesondere R und K. Neutrale Aminosäure im Sinne der Erfindung sind G, A, V, L, I, P, F, W, S, T, M, N, Q und C, wenn C eine Disulfidbrücke ausbildet.

[0083] Im Rahmen dieser Ausführungsform der Erfindung ist es erneut bevorzugt, wenn ausgehend von der Wildtyp Lipase aus dem Stamm DSM 4109 mindestens einen der folgenden Aminosäureaustausche in den Positionen D96L, T213R und/oder N233R, besonders bevorzugt T213R und N233R, vorliegt.

[0084] Eine höchst bevorzugte Lipase ist kommerziell unter dem Handelsnamen Lipex® von dem Unternehmen Novozymes (Dänemark) zu beziehen und vorteilhaft in den erfindungsgemäßen Reinigungszusammensetzungen einsetzbar. Besonders bevorzugt ist hierbei die Lipase Lipex® 100 L (ex Novozymes A/S, Dänemark). Bevorzugte Zusammensetzungen sind dadurch gekennzeichnet, dass bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung besagtes Lipase-Enzym aus Lipex® 100 L in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere von 0,02 bis 0,1 Gew.-%, enthalten ist.

[0085] Die erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzungen können als Enzym zusätzlich mindestens eine Mannanase enthalten. Eine in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung (insbesondere in einem erfindungsgemäß bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittel für Textilien) enthaltene Mannanase katalysiert im Rahmen ihrer Mannanase-Aktivität die Hydrolyse von 1,4-beta-D-mannosidischen Bindungen in Mannanen, Galactomannanen, Glucomannanen und Galactoglucomannanen. Besagte erfindungsgemäße Mannanase-Enzyme werden gemäß Enzym Nomenklatur als E.C. 3.2.1.78 klassifiziert.

[0086] Die Mannanase-Aktivität eines Polypeptids bzw. Enzyms kann gemäß literaturbekannten Testmethoden bestimmt werden. Dabei wird beispielsweise eine Testlösung in Löcher mit 4 mm Durchmesser einer Agar-

platte, enthaltend 0.2 Gew.-% AZGL Galactomannan (carob), i.e. Substrat für das endo-1,4-beta-D-Mannanase Essay, erhältlich unter Katalognummer I-AZGMA der Firma Megazyme (<http://www.megazyme.com>), eingebracht.

[0087] Geeignete erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten beispielsweise die Mannanase, die unter dem Namen Mannaway® von der Firma Novozymes vermarktet wird.

[0088] Mannanase-Enzyme wurden in zahlreichen Bacillus Organismen identifiziert:

WO 99/64619 offenbart Beispiele für flüssige, proteasehaltige Waschmittelzusammensetzungen mit hohem Gesamttensidgehalt von mindestens 20 Gew.-%, die zusätzlich Mannanase-Enzym umfassen.

[0089] Bevorzugterweise enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung Mannanase in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere von 0,02 bis 0,1 Gew.-%.

[0090] Mannanase-Polypeptide aus Stämmen der Thermoanaerobacter Gruppe, wie Caldicellulosiruptor, sind erfindungsgemäß bevorzugt geeignet. Gleichfalls im Rahmen der Erfindung einsetzbar sind Mannanase-Polypeptide der Pilze Humicola oder Scytalidium, insbesondere der Species Humicola insolens oder Scytalidium thermophilum.

[0091] Es ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt, wenn die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Mannanase-Enzym mindestens ein Mannanase-Polypeptid aus gram-positiven alkalophilen Stämmen von Bacillus, insbesondere ausgewählt aus mindestens einem Vertreter der Gruppe aus Bacillus subtilis, Bacillus lentus, Bacillus clausii, Bacillus agaradhaerens, Bacillus brevis, Bacillus stearothermophilus, Bacillus alkalophilus, Bacillus amyloliquefaciens, Bacillus coagulans, Bacillus circulans, Bacillus lautus, Bacillus thuringiensis, Bacillus cheniformis, and Bacillus sp., besonders bevorzugt ausgewählt aus mindestens einem Vertreter der Gruppe aus Bacillus sp. 1633, Bacillus sp. AAI12, Bacillus clausii, Bacillus agaradhaerens and Bacillus licheniformis.

[0092] Eine bevorzugte erfindungsgemäße Mannanase wird ausgewählt aus mindestens einem Vertreter aus der Gruppe, die gebildet wird aus

i) Polypeptiden, die eine Aminosäuresequenz umfassen, die mindestens 90% (zunehmend bevorzugt mindestens 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99,0%, 99,1%, 99,2%, 99,3%, 99,4%, 99,5%, 99,6%, 99,7% oder 99,8%) Sequenzidentität zu dem Polypeptid gemäß SEQ ID No.1 (vgl. Sequenzprotokoll aus WO 99/64619), und

ii) Polypeptiden, die ein Fragment von (i) sind.

[0093] Dabei ist es wiederum bevorzugt, wenn besagte bevorzugte Mannanase in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere von 0,02 bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten ist.

[0094] Besonders bevorzugt, enthält die erfindungsgemäße flüssige Tensidzusammensetzung neben der bevorzugten Protease vom Typ der alkalischen Protease aus Bacillus lentus DSM 5483 oder neben der hierzu hinreichend ähnlichen Protease (bezogen auf die Sequenzidentität), die mehrere dieser Veränderungen in Kombination aufweist, zusätzlich mindestens eine α -Amylase.

[0095] α -Amylasen (E.C. 3.2.1.1) hydrolysieren als Enzym interne α -1,4-glycosidische Bindungen von Stärke und stärkeähnlichen Polymeren. Diese α -Amylase-Aktivität wird beispielsweise den Anmeldungen WO 97/03160 A1 und GB 1296839 zufolge in KNU (Kilo Novo Units) gemessen. Dabei steht 1 KNU für die Enzymmenge, die 5,25 g Stärke (erhältlich von der Fa. Merck, Darmstadt, Deutschland) pro Stunde bei 37°C, pH 5,6 und in Gegenwart von 0,0043 M Calciumionen hydrolysiert. Eine alternative Aktivitäts-Bestimmungsmethode ist die sogenannte DNS-Methode, die beispielsweise in der Anmeldung WO 02/10356 A2 beschrieben wird. Danach werden die durch das Enzym bei der Hydrolyse von Stärke freigesetzten Oligosaccharide, Disaccharide und Glucoseeinheiten durch Oxidation der reduzierenden Enden mit Dinitrosalicylsäure (DNS) nachgewiesen. Die Aktivität wird in μ mol reduzierende Zucker (bezogen auf Maltose) pro min und ml erhalten; hierdurch ergeben sich Aktivitätswerte in TAU. Dasselbe Enzym kann über verschiedene Methoden bestimmt werden, wobei die jeweiligen Umrechnungsfaktoren je nach Enzym variieren können und somit anhand eines Standards festgelegt werden müssen. Näherungsweise kann man kalkulieren, dass 1 KNU ca. 50 TAU entspricht. Eine weitere Aktivitätsbestimmungsmethode ist die Messung mithilfe des Quick-Start®-Testkits der Fa. Abbott, Abott Park, Illinois, USA.

[0096] Ein erfindungsgemäß bevorzugtes Einsatzgebiet der erfindungsgemäßen flüssigen Tensidzusammensetzungen ist die Reinigung von Textilien. Weil Wasch- und Reinigungsmittel für Textilien überwiegend alkalische pH-Werte aufweisen, werden hierfür insbesondere α -Amylasen eingesetzt, die im alkalischen Medium aktiv sind. Solche werden von Mikroorganismen, das heißt Pilzen oder Bakterien, vor allem denen der Gattungen *Aspergillus* und *Bacillus* produziert und sekretiert. Ausgehend von diesen natürlichen Enzymen steht weiterhin eine nahezu unüberschaubare Fülle von Varianten zur Verfügung, die über Mutagenese abgeleitet worden sind und je nach Einsatzgebiet spezifische Vorteile aufweisen.

[0097] Beispiele hierfür sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens* und aus *B. stearothermophilus* sowie deren für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus *B. licheniformis* ist von der Firma Novozymes unter dem Namen Termamyl[®] und von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar[®]ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser α -Amylase sind von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl[®] und Termamyl[®]ultra, von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar[®]OxAm und von der Firma Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase[®] erhältlich. Die α -Amylase von *B. amyloliquefaciens* wird von der Firma Novozymes unter dem Namen BAN[®] vertrieben, und abgeleitete Varianten von der α -Amylase aus *B. stearothermophilus* unter den Namen BSG[®] und Novamyl[®], ebenfalls von der Firma Novozymes.

[0098] Beispiele für α -Amylasen aus anderen Organismen sind die unter den Handelsnamen Fungamyl[®] von der Firma Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der α -Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae*. Ein weiteres Handelsprodukt ist beispielsweise die Amylase-LT[®].

[0099] Zum Stand der Technik gehören unter anderem die drei Patentanmeldungen WO 96/23873 A1, WO 00/60060 A2 und WO 01/66712 A2, die von der Fa. Novozymes angemeldet worden sind. WO 96/23873 A1 beschreibt zum Teil mehrere verschiedene Punktmutationen in insgesamt mehr als 30 verschiedenen Positionen in vier verschiedenen Wildtypamylasen und beansprucht solche für alle Amylasen mit mindestens 80% Identität zu einer dieser vier; sie sollen geänderte enzymatische Eigenschaften hinsichtlich der Thermostabilität, der Oxidationsstabilität und der Calciumabhängigkeit aufweisen. Die Anmeldung WO 00/60060 A2 benennt ebenfalls eine Vielzahl an möglichen Aminosäureaustauschen in 10 verschiedenen Positionen an den α -Amylasen aus zwei verschiedenen Mikroorganismen und beansprucht solche für alle Amylasen mit einer Homologie von mindestens 96% Identität zu diesen. WO 01/66712 A2, schließlich, bezeichnet 31 verschiedene, zum Teil mit den zuvor genannten identische Aminosäurepositionen, die in einer der beiden in der Anmeldung WO 00/60060 A2 genannten α -Amylasen mutiert worden sind.

[0100] Aus WO 96/23873 A1 geht beispielsweise konkret die Möglichkeit hervor, in den genannten α -Amylasen ein M in Position 9 gemäß der Zählung von AA560 gegen ein L zu ersetzen, in Position 202 M gegen L und die in den Positionen 182 und 183 (beziehungsweise 183 und 184) liegenden Aminosäuren zu deletieren. WO 00/60060 A2 offenbart unter anderem konkret die Aminosäurevariation N195X (das heißt prinzipiell gegen jede andere Aminosäure). WO 01/66712 A2 offenbart unter anderem die Aminosäurevariationen R118K, G186X (darunter insbesondere den hier nicht relevanten Austausch G186R), N299X (darunter insbesondere den hier nicht relevanten Austausch N299A), R320K, E345R und R458K.

[0101] Ganz besonders bevorzugt, enthält die erfindungsgemäße flüssige Tensidzusammensetzung neben der bevorzugten Protease vom Typ der alkalischen Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 oder eine hierzu hinreichend ähnliche Protease (bezogen auf die Sequenzidentität), die mehrere dieser Veränderungen in Kombination aufweist, zusätzlich mindestens eine α -Amylase, die bei Temperaturen zwischen 10 und 20°C eine höhere Aktivität aufweist, als die Amylase mit dem Handelsnamen „Stainzyme 12 L“ der Firma Novozymes.

[0102] Erfindungsgemäß bevorzugte flüssige Zusammensetzungen enthalten α -Amylase in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere von 0,02 bis 0,1 Gew.-%.

[0103] Es ist bevorzugt, wenn die flüssige Zusammensetzung mindestens einen optischen Aufheller enthält. Die optischen Aufheller werden bevorzugt aus den Substanzklassen der Distyrylbiphenyle, der Stilbene, der 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren, der Cumarine, der Dihydrochinolinone, der 1,3-Diarylpyrazoline, der Naphthalsäureimide, der Benzoxazol-Systeme, der Benzisoxazol-Systeme, der Benzimidazol-Systeme, der durch Heterocyclen substituierten Pyrenderivate und Mischungen daraus ausgewählt. Diese Substanzklassen an optischen Aufhellern weisen eine hohe Stabilität, eine hohe Licht- und Sauerstoffbeständigkeit und eine hohe Affinität zu Fasern auf.

[0104] Besonders gut und stabil lassen sich die folgenden optischen Aufheller, welche aus der Gruppe bestehend aus Dinatrium-4,4'-bis-(2-morpholino-4-anilino-s-triazin-6-ylamino)stilbendisulfonat, Dinatrium-2,2'-bis-(phenyl-styryl)disulfonat, 4,4'-Bis[(4-anilino-6-[bis(2-hydroxyethyl)amino]-1,3,5-triazin-2-yl)amino]stilben-2,2'-disulfonsäure, Hexanatrium-2,2'-[vinylbis[(3-sulphonato-4,1-phenylen)imino[6-(diethylamino)-1,3,5-triazin-4,2-diy]]imino]]bis-(benzol-1,4-disulfonat), 2,2'-(2,5-Thiophendiyl)bis[5-1,1-dimethylethyl)-benzoxazol (beispielsweise erhältlich als Tinopal® SFP von BASF SE) und/oder 2,5-Bis(benzoxazol-2-yl)thiophen. ausgewählt sind, einarbeiten.

[0105] Die flüssige Zusammensetzung kann erfindungsgemäß weiterhin Gerüststoffe umfassen. Als Gerüststoffe sind beispielsweise polymere Polycarboxylate geeignet. Dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, zum Beispiel solche mit einer relativen Molekülmasse von 600 bis 750.000 g / mol.

[0106] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 1.000 bis 15.000 g / mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1.000 bis 10.000 g / mol, und besonders bevorzugt von 1.000 bis 5.000 g / mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0107] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0108] Als Gerüststoffe, die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten sein können, sind insbesondere auch Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen. Als zusätzliche Gerüststoffe sind insbesondere organische Gerüststoffe geeignet, beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze oder auch als Säuren einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, insbesondere Glutaminsäure-N, N-Diessigsäure (GLDA) und Methylglycin-N,N-Diessigsäure (MGDA), sowie Mischungen aus diesen. Als Gerüststoffe sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet. Dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, zum Beispiel solche mit einer relativen Molekülmasse von 600 bis 750.000 g/mol. Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 1.000 bis 15.000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1.000 bis 10.000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1.000 bis 5.000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein. Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten. In flüssigen Waschmitteln werden bevorzugt lösliche Gerüststoffe, wie Acrylpolymere mit einer Molmasse von 1.000 bis 5.000 g/mol eingesetzt.

[0109] Besonders bevorzugt werden allerdings lösliche Gerüststoffe, wie beispielsweise Zitronensäure, oder Acryl-polymere mit einer Molmassen von 1.000 bis 5.000 g / mol eingesetzt.

[0110] Zusätzlich können die erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzungen zusätzlich auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen, sogenannte soil release-Wirkstoffe. Dafür enthält die flüssige Zusammensetzung bevorzugt zusätzlich mindestens ein schmutzabweisendes Polymer (auch als SRP bekannt). Der Effekt der SRP wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem Mittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nicht-ionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten mit monomeren und/oder polymeren Diolen, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Solche sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Texcare® kommerziell erhältlich.

[0111] Antiredepositionsmittel werden insbesondere ausgewählt aus Copolymeren auf Basis von Polyethylenimin, auf Basis von Polyvinylacetat und auf Basis von Polyethylenglykol.

[0112] Die flüssige Zusammensetzung kann bevorzugt auch mindestens ein die Farbübertragung inhibierendes Polymer enthalten. Solche Farbübertragungsinhibitoren sind vorzugsweise in Mengen von 0.1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere 0.1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, enthalten, die in einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung Polymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Vinylpyridin-N-Oxid oder Copolymere aus diesen sind.

[0113] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt können Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0.1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die erfindungsgemäße Zusammensetzung, eingesetzt werden.

[0114] Es ist bevorzugt, dass der Farbübertragungsinhibitor ein Polymer oder Copolymer von cyclischen Aminen wie beispielsweise Vinylpyrrolidon und/oder Vinylimidazol ist. Als Farbübertragungsinhibitor geeignete Polymere umfassen Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylimidazol (PVI), Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol (PVP/PVI), Polyvinylpyridin-N-oxid, Poly-N-carboxymethyl-4-vinylpyridiniumchlorid, Polyethylenglycol-modifizierte Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol sowie Mischungen daraus. Besonders bevorzugt werden Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylimidazol (PVI) oder Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol (PVP/PVI) als Farbübertragungsinhibitor eingesetzt. Die eingesetzten Polyvinylpyrrolidone (PVP) besitzen bevorzugt ein mittleres Molekulargewicht von 2.500 bis 400.000 und sind kommerziell von ISP Chemicals als PVP K 15, PVP K 30, PVP K 60 oder PVP K 90 oder von der BASF als Sokalan® HP 50 oder Sokalan® HP 53 erhältlich. Die eingesetzten Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol (PVP/PVI) weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 100.000 auf. Kommerziell erhältlich ist ein PVP/PVI-Copolymer beispielsweise von der BASF unter der Bezeichnung Sokalan® HP 56. Ein weiterer äußerst bevorzugt einsetzbarer Farbübertragungsinhibitor sind Polyethylenglycol-modifizierte Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol, welche beispielsweise unter der Bezeichnung Sokalan® HP 66 von der BASF erhältlich sind.

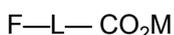
[0115] Bevorzugte flüssige Zusammensetzungen der Erfindung enthalten zusätzlich mindestens ein Bläuungsmittel. Ein „Bläuungsmittel“ ist ein blauer bis violetter Farbstoff, der zur Verstärkung des Weißgrades weißer Textilien diese blau bis violett einfärbt. Eine Bestimmungsmethode für das Vorliegen eines Bläuungsmittels ist die farbmetrische Messung der Lab-Werte, wie sie in der Druckschrift WO 2014/089386 A1 auf Seite 7, Zeile 20 bis Seite 9, Zeile 6 beschrieben wird, auf die ausdrücklich bezuggenommen wird. Ein Bläuungsmittel liegt beispielsweise vor, wenn der blaue bis violette Farbstoff nach der vorgenannten Testmethode auf dem Textil einen DE*-Wert von mindestens 2.0 DE*-Einheiten, bevorzugt mindestens 3.0 DE*-Einheiten, besonders bevorzugt mindestens 4.0 DE*-Einheiten, bewirkt.

[0116] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn das Bläuungsmittel in Lösung oder Dispersion (Ethanol, bei 20°C) ein Absorptionsmaximum in einem Wellenlängenbereich von 510 und 640 nm, besonders bevorzugt von 530 bis 620 nm, aufweist.

[0117] Bei dem Bläuungsmittel handelt es sich vorzugsweise um einen Farbstoff, dessen maximaler Extinktionskoeffizient in einem Wellenlängenbereich von 400 bis 750 nm vorzugsweise größer als 1.000 L/Mol/cm ist.

[0118] In einer wässrigen Lösung, welche einen pH-Wertbereich von 7 bis 11 aufweist, ist das Bläuungsmittel vorzugsweise nicht geladen oder weist eine anionische Ladung auf, besonders bevorzugt ist der Farbstoff nichtionisch.

[0119] Vorzugsweise handelt es sich bei dem Bläuungsmittel um eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel BL-1:



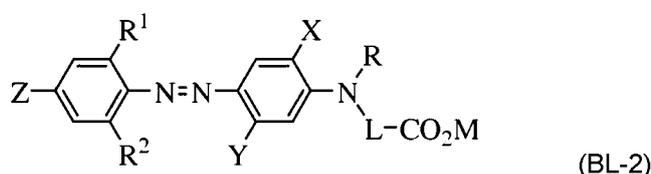
(BL-1)

in welcher F für den Monoazo-Farbstoff steht. Der zuvor genannte Extinktionskoeffizient betrifft diesen Farbstoff F in der Verbindung F-H in einer ethanolischen Lösung.

[0120] Bei L gemäß Formel BL-1 handelt es sich um eine organische Gruppe, welche den Monoazo-Farbstoff F mit der Carboxylgruppe CO_2M verbindet. Diese verbindende Gruppe L hat vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich von 14 bis 1000 g/mol, insbesondere von 14 bis 600 g/mol besonders bevorzugt von 28 bis 300 g/mol. Vorzugsweise umfasst die Gruppe L im Wesentlichen ausschließlich Kohlenstoff und Wasserstoff und gegebenenfalls weiterhin Sauerstoff und/oder Stickstoff. Insbesondere bevorzugt stellt L eine C_{1-20} -Alkylgruppe dar, welche gegebenenfalls Ether und/oder Ester und/oder Amidgruppen als Verzweigungsstellen aufweist. Die Alkylkette kann erfindungsgemäß substituiert vorliegen. Mögliche Substituenten sind $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_2\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{BR}$.

[0121] In der zuvor genannten allgemeinen Formel BL-1 steht M für jedes beliebige Gegenion, üblicherweise Wasserstoff, Natrium oder Kalium.

[0122] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Bläuungsmittel die folgende allgemeine Formel BL-2:



in welcher jeweils unabhängig voneinander

R für einen C_{1-20} , oder C_{2-12} Alkylrest steht, welcher gegebenenfalls Ether- und/oder Ester- und/oder Amidgruppen als Verzweigungsstellen aufweist und die Alkylkette weiterhin gegebenenfalls beispielsweise mit $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, NO_2 , $-\text{SO}_2\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{BR}$ substituiert ist;

R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind und beispielsweise Wasserstoff darstellen; vorzugsweise sind sie jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus Elektronenziehenden Gruppen wie beispielsweise $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_2\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{BR}$;

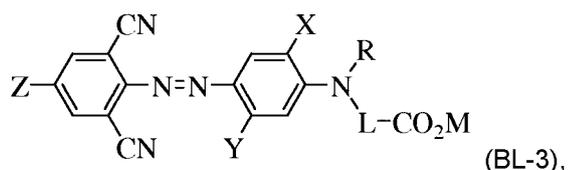
Z ausgewählt ist aus einer elektronenziehenden Gruppe und ist vorzugsweise ausgewählt aus Cyano-, Sulfamoyl, N:N-Diethylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, Trifluoromethyl, Ethylsulfonyl, Nitrosylfonyl, N-Methylsulfamoyl, Chloro und Bromo; insbesondere ist Z eine Nitrogruppe;

Y Wasserstoff, ein kurzer (C_{1-4}) Alkylrest, Halogen, $-\text{NHCOR}$, vorzugsweise Wasserstoff, $-\text{CH}_3$ oder $-\text{Cl}$ ist;

X Wasserstoff, eine kurze (C_{1-4}) Alkoxykette oder Halogen, insbesondere Wasserstoff, Methoxy, Ethoxy oder Chlorid ist.

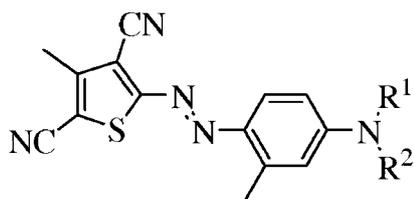
[0123] Beispiele für kurzkettinge Alkyl und/oder Alkoxyreste sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, Ethoxy und Methoxy. Beispiele für die gegebenenfalls substituierten, kurzkettingen Alkylreste, welche durch R in der Allgemeinen Formel 2 dargestellt sind, sind β -Hydroxyethyl, β -Cyanoethyl, β -(Methoxy oder Ethoxy)-Ethyl, γ -Methoxypropyl, Benzyl- oder β -Phenylethyl, β -Methoxycarbonyl-Ethyl oder β -Acetoxyethyl.

[0124] Das erfindungsgemäße Bläuungsmittel kann beispielsweise die folgende allgemeine Formel BL-3 aufweisen:



in welcher Z, R, X, Y und L die gleichen Reste darstellen, wie weitere oben zu Formel 1 und Formel 2 bereits erläutert.

[0125] Besonders bevorzugte Bläuungsmittel sind Basic Violet 10, Liquitint® Violet 200, Liquitint Violet CT oder Verbindungen der folgenden Formel:



worin jedes R^1 und R^2 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus R, $-[(CH_2CR'HO)_x(CH_2CR''HO)_y]_nH$ und Mischungen daraus, worin jedes R unabhängig voneinander ausgewählt ist aus H, linearen oder verzweigten C_1 - C_4 -Alkylgruppen, Benzyl und Mischungen daraus; jedes R' unabhängig voneinander ausgewählt ist aus H, $CH_2OCH_2CH_2O)_zH$ und Mischungen daraus und jedes R'' unabhängig voneinander ausgewählt ist aus H, CH_3 , $CH_2O(CH_2CH_2O)_zH$ und Mischungen daraus; worin $x + y < 5$; $y \geq 1$ und $z = 0$ bis 5 ist.

[0126] Insbesondere wasserarme, flüssige erfindungsgemäße Zusammensetzungen des ersten Erfindungsgegenstandes können in vorportionierter Form (Portion) vorliegen. In dieser Ausführungsform als Portion liegt die erfindungsgemäße Zusammensetzung in einem Behälter aus wasserlöslichem oder wasserdispergierbarem Material vor.

[0127] Ist die erfindungsgemäße Zusammensetzung in einem wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Material verpackt, ist es bevorzugt, dass der Gehalt an Wasser zwischen 5 und 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, beträgt.

[0128] Der Behälter aus wasserlöslichem Material umfasst mindestens eine Kammer, bevorzugt mindestens zwei räumlich voneinander getrennte Kammern (Mehrkammerpouch). Das wasserlösliche Material bildet Wandungen der Kammer und umhüllt dadurch zumindest eine erfindungsgemäße Zusammensetzung.

[0129] Die Wasserlöslichkeit des Materials kann mit Hilfe eines in einem quadratischen Rahmen (Kantenlänge auf der Innenseite: 20 mm) fixierten quadratischen Films des besagten Materials (Film: 22 x 22 mm mit einer Dicke von 76 μ m) nach folgendem Messprotokoll bestimmt werden. Besagter gerahmter Film wird in 800 mL auf 20 °C temperiertes, destilliertes Wasser in einem 1 Liter Becherglas mit kreisförmiger Bodenfläche (Fa. Schott, Mainz, Becherglas 1000 mL, niedrige Form) eingetaucht, so dass die Fläche des eingespannten Films im rechten Winkel zur Bodenfläche des Becherglases angeordnet ist, die Oberkante des Rahmens 1 cm unter der Wasseroberfläche ist und die Unterkante des Rahmens parallel zur Bodenfläche des Becherglases derart ausgerichtet ist, dass die Unterkante des Rahmens entlang des Radius der Bodenfläche des Becherglases verläuft und die Mitte der Unterkante des Rahmens über der Mitte des Radius des Becherglasbodens angeordnet ist. Das Material sollte sich unter Rühren (Rührgeschwindigkeit Magnetrührer 300 rpm, Rührstab: 6,8 cm lang, Durchmesser 10 mm) innerhalb von 600 Sekunden derart auflösen, dass mit dem bloßen Auge keine einzelnen festförmigen Folienpartikel mehr sichtbar sind. Die Wandungen sind bevorzugt aus einer wasserlöslichen Folie. Diese Folie kann erfindungsgemäß bevorzugt eine Dicke von höchstens 150 μ m (besonders bevorzugt von höchstens 120 μ m) besitzen. Bevorzugten Wandungen sind demnach aus einer wasserlöslichen Folie gefertigt und weisen eine Dicke von höchstens 150 μ m (besonders bevorzugt von höchstens 120 μ m, ganz besonders bevorzugt von höchstens 90 μ m) auf.

[0130] Solche Portionen können entweder durch Verfahren des vertikalen Formfüllversiegelns (VFFS) oder Warmformverfahren hergestellt werden. Besonders bevorzugt werden Wandungen mindestens einer Kammer durch Versiegeln mindestens eines Films aus wasserlöslichem Material, insbesondere durch Versiegeln im Rahmen eines Form-Fill-Seal-Verfahrens, erstellt.

[0131] Das Warmformverfahren schließt im Allgemeinen das Formen einer ersten Lage aus einem wasserlöslichen Folienmaterial zum Bilden von mindestens einer Ausbuchtung zum Aufnehmen jeweils mindestens einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung darin, Einfüllen der Zusammensetzung in die jeweilige Ausbuchtung, Bedecken der mit der Zusammensetzung gefüllten Ausbuchtungen mit einer zweiten Lage aus einem wasserlöslichen Folienmaterial und Versiegeln der ersten und zweiten Lagen miteinander zumindest um die Ausbuchtungen herum ein.

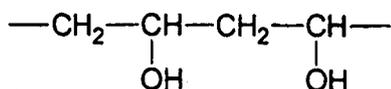
[0132] Das wasserlösliche Material enthält bevorzugt mindestens ein wasserlösliches Polymer. Außerdem enthält das wasserlösliche Material vorzugsweise ein wasserlösliches Folienmaterial ausgewählt aus Polymeren oder Polymergemischen. Die Umhüllung kann aus einer oder aus zwei oder mehr Lagen aus dem wasserlöslichen Folienmaterial gebildet werden. Das wasserlösliche Folienmaterial der ersten Lage und der weiteren Lagen, falls vorhanden, kann gleich oder unterschiedlich sein.

[0133] Es ist bevorzugt, dass das wasserlösliche Material Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthält.

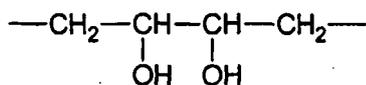
[0134] Geeignete wasserlösliche Folien als wasserlösliches Material basieren bevorzugt auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht jeweils im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 20.000 bis 500.000 g mol^{-1} , besonders bevorzugt von 30.000 bis 100.000 g mol^{-1} und insbesondere von 40.000 bis 80.000 g mol^{-1} liegt.

[0135] Die Herstellung von Polyvinylalkohol geschieht üblicherweise durch Hydrolyse von Polyvinylacetat, da der direkte Syntheseweg nicht möglich ist. Ähnliches gilt für Polyvinylalkoholcopolymer, die aus entsprechend aus Polyvinylacetatcopolymeren hergestellt werden.

[0136] Das wasserlösliche Material enthält bevorzugt mindestens einen Polyvinylalkohol und/oder mindestens ein Polyvinylalkoholcopolymer. „Polyvinylalkohol“ (Kurzzeichen PVAL oder PVA gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen (ca. 2%) auch Struktureinheiten des Typs



enthalten.

[0137] Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 98 bis 99 Mol-% beziehungsweise 87 bis 89 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen. Charakterisiert werden die Polyvinylalkohole von Seiten der Hersteller durch Angabe des Polymerisationsgrades des Ausgangspolymeren, des Hydrolysegrades, der Verseifungszahl beziehungsweise der Lösungsviskosität.

[0138] Polyvinylalkohole sind abhängig vom Hydrolysegrad löslich in Wasser und wenigen stark polaren organischen Lösungsmitteln (Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid); von (chlorierten) Kohlenwasserstoffen, Estern, Fetten und Ölen werden sie nicht angegriffen. Polyvinylalkohole werden als toxikologisch unbedenklich eingestuft und sind biologisch zumindest teilweise abbaubar. Die Wasserlöslichkeit kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure od. Borax verringern. Die Beschichtungen aus Polyvinylalkohol sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

[0139] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass das wasserlösliche Material wenigstens anteilsweise einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das wasserlösliche Material zu mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-% und insbesondere zu mindestens 80 Gew.-% aus einem Polyvinylalkohol, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.

[0140] Die vorstehend beschriebenen Polyvinylalkohole sind kommerziell breit verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol® (Clariant). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Mowiole 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88, Mowiol® 8-88 sowie L648, L734, Mowiflex LPTC 221 ex KSE sowie die Compounds der Firma Texas Polymers wie beispielsweise Vinex 2034.

[0141] Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol Dicarbonsäuren als weitere Monomere. Geeignete Dicarbonsäure sind Itaconsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure bevorzugt ist.

[0142] Ebenso bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymere neben Vinylalkohol Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus.

[0143] Die Wasserlöslichkeit von Polyvinylalkoholpolymer kann durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung) oder Ketonen (Ketalisierung) verändert werden. Als besonders bevorzugt und aufgrund ihrer ausgesprochen guten Kaltwasserlöslichkeit besonders vorteilhaft haben sich hierbei Polyvinylalkohole herausgestellt, die mit den Aldehyd beziehungsweise Ketogruppen von Sacchariden oder Polysacchariden oder Mischungen hiervon acetalisiert beziehungsweise ketalisiert werden.

[0144] Weiterhin lässt sich die Wasserlöslichkeit durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verändern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen. Folien aus PVAL sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

[0145] Dem als wasserlösliches Material geeigneten Folienmaterial kann neben Polyvinylalkohol zusätzlich Polymere, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether Polymilchsäure, und/oder Mischungen der vorstehenden Polymere, zugesetzt sein.

[0146] Dem als wasserlösliches Material geeigneten Folienmaterial kann zusätzlich Polymere, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether Polymilchsäure, und/oder Mischungen der vorstehenden Polymere, zugesetzt sein.

[0147] Als wasserlösliches Material der Wandungen eingesetztes Folienmaterial weist eine bevorzugte Dicke in einem Bereich von 65 bis 180 µm, insbesondere von 70 bis 150 µm, weiter bevorzugt 75 bis 120 µm, auf.

[0148] In das besagte wasserlösliche Material der Wandungen der Portion wird zur Erhöhung der Produktsicherheit bevorzugt ein Bittermittel eingearbeitet. Entsprechende Ausführungsformen des wasserlöslichen Materials mit Bittermittel sind in den Druckschriften EP-B1-2 885 220 und EP-B1-2 885 221 beschrieben. Ein bevorzugtes Bittermittel ist Denatonium Benzoat.

[0149] Geeignete wasserlösliche Folien zum Einsatz als wasserlösliches Material der Wandung der wasserlöslichen Portion gemäß der Erfindung sind Folien, die unter der Bezeichnung Monosol M8630 von MonoSol LLC vertrieben werden. Andere geeignete Folien umfassen Folien mit der Bezeichnung Solublon® PT, Solublon® KA, Solublon® KC oder Solublon® KL von der Aicello Chemical Europe GmbH oder die Folien VF-HP von Kuraray, oder HiSelon SH2312 der Firma Nippon Gohsei.

[0150] Ein zweiter Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Substratbehandlung, insbesondere Textilbehandlung, umfassend die Verfahrensschritte

(a) Bereitstellen einer wässrigen Flotte durch Mischen von 0,5 L bis 40,0 L Wasser mit 0,5 bis 100 g einer Zusammensetzung des ersten Erfindungsgegenstandes, und

(b) In Kontakt bringen eines Substrats, insbesondere eines Textils, mit der gemäß (a) hergestellten wässrigen Flotte.

[0151] Es kann, wie bereits erwähnt, im Rahmen einer Textilwäsche die Anschmutzung mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung des ersten Erfindungsgegenstandes vor dem Schritt (a) vorbehandelt werden.

[0152] Verfahren zur Reinigung von Textilien zeichnen sich im Allgemeinen dadurch aus, dass in mehreren Verfahrensschritten verschiedene reinigungsaktive Substanzen auf das Reinigungsgut aufgebracht und nach der Einwirkzeit abgewaschen werden, oder dass das Reinigungsgut in sonstiger Weise mit einem Waschmittel oder einer Lösung dieses Mittels behandelt wird.

[0153] Es ist bevorzugt, im Schritt (a) eine wässrige Flotte durch Mischen von 5,0 bis 20,0 L Wasser mit 5 bis 75 g (insbesondere 10 bis 55 g) einer Zusammensetzung des ersten Erfindungsgegenstandes bereitzustellen.

[0154] In den beschriebenen Waschverfahren wird in verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung im Schritt (b) die wässrige Flotte auf Temperaturen von 60°C oder weniger, beispielsweise 40°C oder weniger, eingestellt.

[0155] Es ist ferner bevorzugt, das erfindungsgemäße Verfahren in einer Waschmaschine durchzuführen. Dabei hat es sich als besonders wirksam und daher bevorzugt herausgestellt, wenn die besagte flüssige Zusammensetzung des ersten Erfindungsgegenstandes in die Dosiervorrichtung einer Waschmaschine oder der Trommel einer Waschmaschine dosiert wird. In der Ausführungsform als Portion ist es bevorzugt, die Portion in die Trommel einer Waschmaschine zu dosieren.

[0156] Ein dritter Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer wässrigen Flotte, erhältlich durch Mischen von 0,5 L bis 40,0 L Wasser mit 0,5 bis 100 g einer flüssigen Zusammensetzung des ersten Erfindungsgegenstandes (insbesondere nach einem der Punkte 1 bis 22 (vide infra)), zur Textilbehandlung, insbesondere zur Textilreinigung.

[0157] Es ist bevorzugt eine wässrige Flotte, erhältlich durch Mischen von 5,0 bis 20,0 L Wasser mit 5 bis 75 g (insbesondere 10 bis 55 g) einer Zusammensetzung des ersten Erfindungsgegenstandes, zu verwenden.

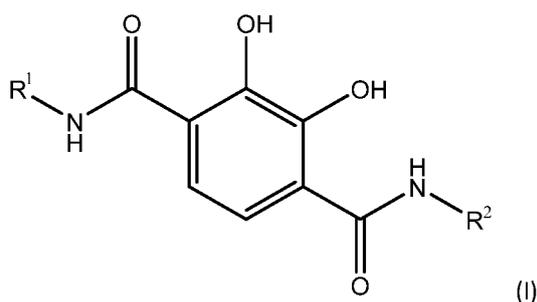
[0158] Alle hierin im Zusammenhang mit den flüssigen Zusammensetzungen der Erfindung beschriebenen Ausführungsformen, insbesondere im Hinblick auf die Spezifikation der Inhaltsstoffe, sind gleichermaßen auf die beschriebenen Verfahren und Verwendungen anwendbar und umgekehrt.

[0159] Nachfolgende Punkte 1 bis 24 können zusammenfassend als (bevorzugte) Ausführungsformen der Erfindung genannt werden, ohne die Erfindung darauf zu beschränken:

1. Flüssige Zusammensetzung, insbesondere für die Textilwäsche, enthaltend jeweils bezogen auf deren Gesamtgewicht

- eine Gesamtmenge von 20 bis 70 Gew.-% Tensid, und

- mindestens eine Catecholverbindung der Formel (I)



worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen steht.

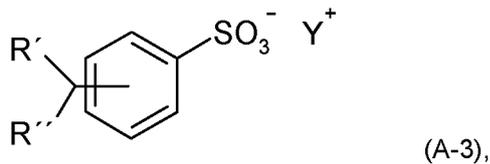
2. Flüssige Zusammensetzung nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, dass Tensid in einer Gesamtmenge von 25 bis 65 Gew.-%, bevorzugt von 30 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 35 bis 45 Gew.-%, enthalten ist.

3. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein anionisches Tensid enthalten ist.

4. Flüssige Zusammensetzung nach Punkt 3, dadurch gekennzeichnet, dass bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung eine Gesamtmenge an anionischem Tensid von 15 bis 35 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 30 Gew.-%, enthalten ist.

5. Flüssige Zusammensetzung nach einem der Punkte 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein anionisches Tensid, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₈₋₁₈-Alkylbenzolsulfonaten, Olefinsulfonaten, C₁₂₋₁₈-Alkylsulfonaten, C₁₂₋₁₈-Estersulfonaten, C₁₂₋₁₈-Alkylsulfaten, C₁₂₋₁₈-Alkenylsulfaten, C₁₂₋₁₈-Fettalkoholethersulfaten und Mischungen daraus, enthalten ist.

6. Flüssige Zusammensetzung nach einem der Punkte 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein anionisches Tensid der Formel (A-3) enthalten ist,



in der

R' und R'' unabhängig voneinander H oder Alkyl sind und zusammen 9 bis 19, vorzugsweise 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 13 C-Atome enthalten, und Y⁺ ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations (insbesondere Na⁺) bedeuten.

7. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein nichtionisches Tensid enthalten ist.

8. Flüssige Zusammensetzung nach Punkt 7, dadurch gekennzeichnet, dass bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung eine Gesamtmenge an nichtionischem Tensid von 5 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%, enthalten ist.

9. Flüssige Zusammensetzung nach einem der Punkte 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein nichtionisches Tensid gemäß Formel (N-1) enthalten ist



in der

R³ für einen linearen oder verzweigten C₈-C₁₈-Alkylrest, einen Arylrest oder Alkylarylrest,

XO unabhängig voneinander für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung,

m für ganze Zahlen von 1 bis 50 stehen.

10. Flüssige Zusammensetzung nach einem der Punkte 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von anionischem zu nichtionischem Tensid im Gewichtsverhältnisbereich von 1 zu 1 bis 3 zu 1, insbesondere von 1,5 zu 1 bis 2,5 zu 1, liegt.

11. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass Wasser (bevorzugt in einer Gesamtmenge von 5 und 45 Gew.-%, bevorzugter von 10 und 40 Gew.-%, bevorzugter von 5 bis 30 Gew.%, ganz besonders bevorzugt von 8 bis 25 Gew.%) enthalten ist.

12. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein organisches Lösemittel (insbesondere in einer Gesamtmenge von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 Gew.-% bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung) enthalten ist.

13. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass gemäß Formel (I) R¹ und R² unabhängig voneinander für einen Kohlenstoffrest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, steht.

14. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass gemäß Formel (I) R¹ und R² unabhängig voneinander für eine lineare oder verzweigte C₃-C₂₀-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C₃-C₁₀-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C₃-C₆-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C₃-C₂₀-Alkenylgruppe, eine lineare oder verzweigte C₃-C₁₀-Alkenylgruppe, eine

lineare oder verzweigte C₃-C₆-Alkenylgruppe, eine zyklische C₃-C₁₀-Alkylgruppe, eine Propylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe.

15. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass gemäß Formel (I) R¹ und R² unabhängig voneinander für n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, Allyl, But-2-enyl oder Benzyl.

16. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass gemäß Formel (I) R¹ und R² gleich sind.

17. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung die mindestens eine Catecholverbindung gemäß Formel (I) in einer Gesamtmenge von 0,05 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugter 0,1 bis 4 Gew.-%, bevorzugter von 0,2 bis 2,0 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0,3 bis 3,0 Gew.-%, enthalten ist.

18. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein Enzym, insbesondere mindestens eine Lipase, enthalten ist.

19. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein die Farbübertragung inhibierendes Polymer enthalten ist.

20. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein schmutzabweisendes Polymer (SRP) enthalten ist.

21. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein optischer Aufheller enthalten ist.

22. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein Bläuungsmittel enthalten ist.

23. Verfahren zur Substratbehandlung umfassend die Verfahrensschritte

(a) Bereitstellen einer wässrigen Flotte durch Mischen von 0,5 L bis 40,0 L Wasser mit 0,5 bis 100 g einer flüssigen Zusammensetzung gemäß einem der Punkte 1 bis 22, und

(b) In Kontakt bringen eines Substrats, insbesondere eines Textils, mit der gemäß (a) hergestellten wässrigen Flotte.

24. Verwendung einer wässrigen Flotte, erhältlich durch Mischen von 0,5 L bis 40,0 L Wasser mit 0,5 bis 100 g einer flüssigen Zusammensetzung nach einem der Punkte 1 bis 22, zur Textilbehandlung, insbesondere zur Textilreinigung.

Beispiele

[0160] Folgende Zusammensetzungen der Tabelle 1 wurden durch Mischen der Komponenten in üblicher Weise hergestellt.

Tabelle 1: Flüssigwaschmittel

	E1 [Gew.-%]	V1 [Gew.-%]
C ₁₁₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonsäure	20,0	20,0
(C ₁₂₋₁₄)-Fettalkoholethersulfat mit 2 Einheiten Ethylenoxid	5,0	5,0
Fettalkoholether ethoxyliert mit 7 Mol Ethylenoxid	10,0	10,0
2-Aminoethanol	8,0	8,0
Natriumhydroxid	1,0	1,0
DTA-1 ¹	0,5	-
DTA-2 ²	-	0,5
C ₁₂₋₁₈ -Fettsäure	3,0	3,0
Etidronsäure (HEDP)	0,6	0,6

	E1 [Gew.-%]	V1 [Gew.-%]
Zitronensäure	3,0	3,0
Borsäure	2,0	2,0
1,2-Propylenglykol	12,0	12,0
Denatoniumbenzoat	0,001	0,001
Farbstoff, Protease, Amylase, Lipase, Cellulase, optischer Aufheller vom Stilbentyp	1,7	1,7
Parfüm	1,0	1,0
destilliertes Wasser	ad 100	ad 100
¹ 2,3-Dihydroxy-N,N'-di(n-propyl)terephthalamid als erfindungsgemäße Catecholverbindung der Formel (I) mit R ¹ und R ² gleich n-Propyl, hergestellt unter Einsatz von n-Propylamin analog der Vorschrift des Beispiels 2 der WO 2016/074936 A1. ² nicht erfindungsgemäße Catecholverbindung 2,3-Dihydroxy-N,N'-diethylterephthalamid gemäß Beispiel 2 der WO 2016/074936 A1.		

Die Zusammensetzungen wurden anschließend bei 0°C über einen Zeitraum von 8 Wochen gelagert und danach visuell bewertet. Die nichterfindungsgemäße Formel V1 zeigte eine deutliche Sedimentation, wohingegen die erfindungsgemäße Formel E1 stabil war.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 102016214660 A1 [0004]
- WO 2016/074936 A1 [0004, 0044, 0160]
- WO 98/12307 [0069]
- WO 97/14804 [0069, 0071]
- EP 1305432 [0069]
- EP 1240525 [0069]
- WO 1992006165 [0069]
- WO 9629397 [0069]
- WO 02/099091 [0069]
- WO 0060063 A1 [0081]
- WO 9964619 [0088, 0092]
- WO 9703160 A1 [0095]
- GB 1296839 [0095]
- WO 02/10356 A2 [0095]
- WO 96/23873 A1 [0099]
- WO 0060060 A2 [0099, 0100]
- WO 0166712 A2 [0099, 0100]
- WO 9623873 A1 [0099, 0100]
- WO 00/60060 A2 [0099]
- WO 2014/089386 A1 [0115]
- EP 2885220 B1 [0148]
- EP 2885221 B1 [0148]

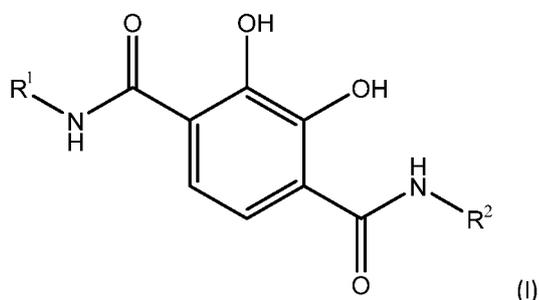
Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Altschul, S.F., Gish, W., Miller, W., Myers, E.W. & Lipman, D.J. (1990) „Basic local alignment search tool.“ J. Mol. Biol. 215:403-410 [0061]
- Altschul, Stephan F., Thomas L. Madden, Alejandro A. Schaffer, Jinghui Zhang, Hheng Zhang, Webb Miller, and David J. Lipman (1997): „Gapped BLAST and PSI-BLAST: a new generation of protein database search programs“; Nucleic Acids Res., 25, S.3389-3402 [0061]
- M.J.Bailey et al. in Enzyme Microb. Technol. 3: 153 (1981) [0072]
- A.G. Gornall, C.S. Bardawill und M.M. David, J. Biol. Chem. 177, 751-766, 1948 [0073]

Patentansprüche

1. Flüssige Zusammensetzung, insbesondere für die Textilwäsche, enthaltend jeweils bezogen auf deren Gesamtgewicht

- eine Gesamtmenge von 20 bis 70 Gew.-% Tensid, und
- mindestens eine Catecholverbindung der Formel (I)



worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen steht.

2. Flüssige Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass Tensid in einer Gesamtmenge von 25 bis 65 Gew.-%, bevorzugt von 30 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 35 bis 45 Gew.-%, enthalten ist.

3. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens ein anionisches Tensid, insbesondere in einer Gesamtmenge von 15 bis 35 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 30 Gew.-%, enthalten ist.

4. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens ein nichtionisches Tensid, insbesondere in einer Gesamtmenge von 5 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%, enthalten ist.

5. Flüssige Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Gewichtsverhältnis von anionischem zu nichtionischem Tensid im Gewichtsverhältnissbereich von 1 zu 1 bis 3 zu 1, insbesondere von 1,5 zu 1 bis 2,5 zu 1, liegt.

6. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass Wasser (bevorzugt in einer Gesamtmenge von 5 und 45 Gew.-%, bevorzugter von 10 und 40 Gew.-%, bevorzugter von 5 bis 30 Gew.%, ganz besonders bevorzugt von 8 bis 25 Gew.%) enthalten ist.

7. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass gemäß Formel (I) R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen Kohlenstoffrest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, steht.

8. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass gemäß Formel (I) R^1 und R^2 unabhängig voneinander für eine lineare oder verzweigte C_3 - C_{20} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_3 - C_{10} -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_3 - C_6 -Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_3 - C_{20} -Alkenylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_3 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine lineare oder verzweigte C_3 - C_6 -Alkenylgruppe, eine zyklische C_3 - C_{10} -Alkylgruppe, eine Propylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe.

9. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass gemäß Formel (I) R^1 und R^2 unabhängig voneinander stehen für n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, neo-Hexyl, Cyclohexyl, Allyl, But-2-enyl oder Benzyl.

10. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass gemäß Formel (I) R^1 und R^2 gleich sind.

11. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung die mindestens eine Catecholverbindung gemäß Formel (I) in einer Gesamtmenge von 0,05 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugter 0,1 bis 4 Gew.-%, bevorzugter von 0,2 bis 2,0 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0,3 bis 3,0 Gew.-%, enthalten ist.

Es folgen keine Zeichnungen