



(11)

EP 2 922 941 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
27.06.2018 Patentblatt 2018/26

(51) Int Cl.:
C11D 3/22 (2006.01) C11D 11/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13791992.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2013/073773

(22) Anmeldetag: **14.11.2013**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2014/079757 (30.05.2014 Gazette 2014/22)

(54) **VERWENDUNG ANTI-ADHÄSIVER POLYMERE ZUR MIKROBIELL-REPULSIVEN TEXTILAUSRÜSTUNG**

USE OF ANTIADHESIVE POLYMERS FOR MICROBE-REPULSIVE TEXTILE FINISHING

UTILISATION DE POLYMÈRES ANTI-ADHÉSIFS EN TANT QU'APPRÊT RÉPULSIF DE MICROBES POUR TEXTILES

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

(30) Priorität: **20.11.2012 DE 102012221197**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.09.2015 Patentblatt 2015/40

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **BARRELEIRO, Paula**
65462 Ginsheim-Gustavsburg (DE)

- **WEIDE, Mirko**
40223 Düsseldorf (DE)
- **HUTMACHER, Martina**
40629 Düsseldorf (DE)
- **SIMMERING, Rainer**
41515 Grevenbroich (DE)
- **WRUBBEL, Noelle**
40591 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-91/09522 WO-A1-2005/097959
WO-A2-2006/077049 WO-A2-2007/050700
DE-A1- 10 351 321 US-A1- 2011 250 253

EP 2 922 941 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von bestimmten Polymeren zur Verminderung der Anhaftung von Mikroorganismen auf Textilien.

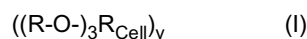
[0002] Mikroorganismen, wie Bakterien, Pilze und Viren können sich auf Oberflächen im Haushalt und auf Textilien ansiedeln. Bakterien und Pilze können sich auf solchen Oberflächen auch vermehren. Dies kann Hygienrisiken zur Folge haben, aber auch zu unästhetischen mikrobiellen Belägen, sogenannten Biofilmen, führen. Auch das Auftreten mikrobiell bedingter, insbesondere bakteriell bedingter schlechter Gerüche ist möglich. Kleidungsstücke aus empfindlichen Materialien wie etwa Seide oder Mikrofasern können zudem nur bei 30°C oder 40 °C gewaschen werden. Es ist möglich, dass dadurch Pilze, wie beispielsweise die humanpathogene *Candida albicans*, und Bakterien nicht immer in ausreichendem Maße abgetötet werden. Insbesondere nach einer Pilzinfektion kann es durch solche auf Kleidungsstücken haftenden, nicht abgetöteten Pilze zu einer Reinfektion kommen.

[0003] Um die Reinfektion durch an der Kleidung oder anderen textilen Oberflächen wie Möbelpolster oder Gardinen haftenden Mikroorganismen zu verhindern, wurden bisher vor allem antimikrobielle Substanzen eingesetzt, die entweder das Wachstum der Mikroorganismen hemmen (Biostatika) oder diese abtöten (Biozide). Nachteilig ist daran, dass solche zum Beispiel in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendeten Biozide oder Biostatika nach dem Gebrauch ins Abwasser gelangen und die mikrobiellen Klärstufen in den Kläranlagen in ihrer Funktion beeinträchtigen können. Zudem wird der Selektionsdruck auf die Mikroorganismen zur Resistenzbildung stark erhöht, so dass nach einiger Zeit neue antimikrobielle Substanzen gefunden werden müssen, die gegen resistent gewordene Mikroorganismen wirken. Es ist daher wünschenswert, anstelle von biozid oder biostatisch wirkenden Substanzen biorepulsiv wirkende Substanzen zur Verfügung zu haben, welche die Adhäsion der Mikroorganismen verhindern, ohne die Mikroorganismen physiologisch zu beeinträchtigen.

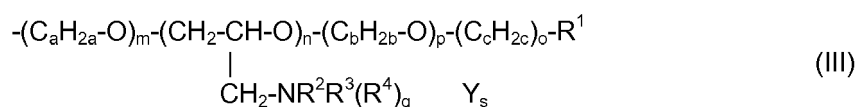
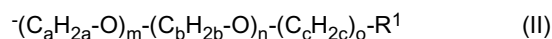
[0004] Aus der internationalen Patentanmeldung WO 2006/071452 A2 ist die Verwendung von Polyesteramiden zur temporären oder permanenten Ausrüstung von textilen Oberflächen bekannt. Die internationale Patentanmeldung WO 2006/071451 A2 betrifft die Verminderung der Anhaftung von Mikroorganismen an textilen Oberflächen durch Copolymere aus 5 Gew.-% bis 95 Gew.-% anionischem Vinylmonomer und 5 Gew.-% bis 95 Gew.-% nichtionischem hydrophilem Vinylmonomer, wobei Vinylmonomere mit sekundärer oder tertiärer Aminogruppe oder Ammoniumgruppe, polyfunktionale Vinylmonomere, hydrophobe Vinylmonomere und/oder Vinylmonomere mit Silikogruppen zusätzlich anwesend sein können. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 2006/077049 A2 sind Polymere und Copolymere aus den Gruppen der Polyester, Polysaccharide, Polyether, Polyurethane, Polyharnstoffe und Polyamide oder deren Mischpolymere bekannt, die zur Verminderung oder Verhinderung der Adhäsion von Mikroorganismen an Textilien geeignet sind.

[0005] Überraschend wurde gefunden, dass auf Oberflächen, die mit bestimmten Cellulosederivaten in Kontakt gebracht wurden, das Anhaften von Mikroorganismen unterbunden wird oder zumindest deutlich reduziert ist.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Cellulosederivaten der allgemeinen Formel (I),



in der R_{Cell} den Rest einer Anhydroglukose-Einheit bedeutet, der Polymerisationsgrad y eine Zahl von 1000 und 5000 ist und jeder der Reste R der allgemeinen Formel (II) oder (III) entspricht,



in denen

a und b unabhängig voneinander für 2 oder 3 stehen,

c eine Zahl von 1 bis 10 ist,

m , n und p unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 10 stehen,

o für 0 oder 1 steht,

R^1 für Wasserstoff, einen C_{1-18} -Alkyl-, Alkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylrest oder die Gruppe $-NR^2R^3(R^4)_q Y_s$ steht, wobei R^1 für Wasserstoff steht, wenn $o = 0$ ist,

R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen C_{1-18} -Alkyl-, Alkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylrest stehen, q für 0 oder 1 steht,

Y für ein Anion steht, und

s eine Zahl größer oder gleich Null ist derart, dass das Gesamtmolekül der Formel (I) keine Ladung aufweist, mit der Maßgabe, dass in mindestens einem der Reste R m, n und o größer 0 ist und/oder die Gruppierung $-R^1$ für $-NR^2R^3(R^4)_q$ steht,

zur Verhinderung der mikrobiellen Besiedelung, insbesondere der Besiedelung durch Bakterien, Pilze und/oder Viren, von textilen Oberflächen.

[0007] Das Cellulosederivat der allgemeinen Formel (I) wird vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Trialkylammoniumhydroxypropylcellulose und Trialkylammoniummethylcellulose sowie Mischungen aus diesen. In dem Cellulosederivat der allgemeinen Formel (I) entspricht mindestens 1 Rest R der allgemeinen Formel (II) oder (III), wobei m, n und o größer 0 sind und/oder die Gruppierung $-R^1$ steht für $-NR^2R^3(R^4)_q$.

[0008] Die Substituenten der allgemeinen Formeln (II) und (III) können durch Veretherung freier Hydroxygruppen der Cellulose mit den entsprechenden Halogeniden, Halohydrinen oder Epoxiden eingeführt werden. Amin-modifizierte Celluloseether sind durch Reaktion mindestens einer Hydroxylgruppe von Cellulose und/oder hydroxylgruppenhaltigen Celluloseethern, beispielsweise Alkyl-, Alkylcarboxyalkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkylhydroxyalkylcelluloseethern, mit Halogen-Alkylaminen zugänglich. Als Halogen-Alkylamine kommen dabei insbesondere Trialkylamine in Betracht, bei denen eine Alkylgruppe ein Halogenatom, insbesondere Chlor, trägt. Unter diesen sind 1-Diethylamino-2-Chlorethan, 2-Chlor-N,N-dimethylpropylamin und 3-Chlor-N,N-dimethylpropylamin besonders bevorzugt. Um bei Einsatz von Halogen-Alkylaminen eine nukleophile Reaktion des Amin-Stickstoffs zu vermeiden, kann dieser in üblicher Weise in Salzform, beispielsweise als Hydrochlorid, vorliegen. Falls gewünscht kann man durch anschließende Neutralisation die freien Amine ($q = 0$) erhalten. Aus diesen können durch Umsetzung mit beispielsweise Alkylhalogeniden oder -sulfaten die Derivate mit quaternärem Stickstoffatom ($q = 1$) erhalten werden. Pro Gruppierung R_{Cell} in dem Cellulosederivat nach Formel (I) sind durchschnittlich vorzugsweise 0,01 bis 1, insbesondere 0,1 bis 0,8 von Resten R^1 , welche die Gruppierung $-NR^2R^3(R^4)_q$ tragen, vorhanden, das heißt gemittelt über das gesamte Cellulosederivat ist vorzugsweise jede einhundertste bis jede, insbesondere jede zehnte bis jede achte von zehnen der Anhydroglukoseeinheiten mit einer ein Stickstoffatom tragenden Gruppe substituiert. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Cellulose mit einer C_{8-24} -Alkyldialkylammoniumhydroxypropylgruppe und/oder einer C_{8-24} -Alkyldialkylammoniummethylgruppe substituiert.

[0009] Die mittlere Molmasse der erfindungsgemäß eingesetzten Cellulosederivate liegt vorzugsweise im Bereich bis zu 500000 g/mol. Bei den hier und später gegebenenfalls für andere polymere Inhaltsstoffe angegebenen mittleren Molmassen handelt es sich 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.

[0010] Vorzugsweise weist ein erfindungsgemäß eingesetztes Cellulosederivat eine Löslichkeit in Wasser bei 25°C über den gesamten Bereich von pH 7 bis pH 9, besonders bevorzugt über den gesamten Bereich von pH 2 bis pH 11, von mindestens 0,01 g/l, insbesondere von mindestens 0,1 g/l und besonders bevorzugt von 1 g/l bis 15 g/l auf.

[0011] Die genannten Cellulosederivate sind in der Lage, Textilien so auszurüsten, dass mikrobielles Wachstum auf ihnen vermieden wird, weil Bakterien, Pilze und/oder Viren auf der mit ihnen behandelten Textiloberfläche nicht oder nur vermindert anhaften. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der genannten Cellulosederivate zur Verhinderung oder Verminderung der Adhäsion von Mikroorganismen, insbesondere von Bakterien, Pilze und/oder Viren, an Textilien.

[0012] Vorzugsweise setzt man zur Behandlung der Textiloberfläche eine wässrige Flotte ein, die 1 mg/l bis 5000 mg/l, insbesondere 10 mg/l bis 500 mg/l des erfindungsgemäß verwendeten Cellulosederivats enthält.

[0013] Die erfindungsgemäße Verwendung kann vorzugsweise so realisiert werden, dass man ein Waschmittel, welches ein genanntes Cellulosederivat enthält, im Rahmen eines maschinellen oder mit der Hand ausgeführten Waschvorgangs auf ein Textil einwirken lässt. Weitere Gegenstände der Erfindung sind daher die Verwendung eines Waschmittels, das ein genanntes Cellulosederivat enthält, zur Verhinderung der mikrobiellen Besiedelung von textilen Oberflächen, und die Verwendung eines Waschmittels, das ein genanntes Cellulosederivat enthält, zur Verhinderung oder Verminderung der Adhäsion von Mikroorganismen an Textilien.

[0014] Ein Waschmittel, worunter hier ein Mittel zum Waschen von Wäsche oder ein vor dem eigentlichen Waschvorgang zum Einsatz kommendes Wäschenvorbehandlungsmittel wie zum Beispiel ein Fleckentfernungsmittel oder ein nach dem eigentlichen Waschvorgang zum Einsatz kommendes Wäschennachbehandlungsmittel wie zum Beispiel ein Weichspülmittel verstanden wird, enthält vorzugsweise 0,01 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,05 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 Gew.-% bis 1,2 Gew.-% des genannten Wirkstoffs neben üblichen, mit diesem verträglichen Inhaltsstoffen. Diese Mittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder als Suspensionen beziehungsweise Dispersionen vorliegen können, können außer dem erfindungsgemäß verwendeten Cellulosederivat im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die Waschmittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und- katalysatoren, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektro-

lyte, pH-Regulatoren oder weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe, enthalten. Wenn sie flüssig und wasserhaltig sind, weisen sie vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 8 bis 12, insbesondere 9 bis 12 auf; ansonsten gelten die genannten pH-Wert-Bereiche für 0,47 gew.-%ige wässrige Lösungen der Mittel.

[0015] Durch den Einsatz der genannten Cellulosederivate in einem Waschmittel wird bei dessen Anwendung sowohl die Adhäsion von Mikroorganismen an Textilien inhibiert oder zumindest verringert als auch ein leichteres Ablösen von mikrobiellen Verschmutzungen von den Textilien erreicht.

[0016] Die Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

[0017] Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonatgruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkylsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

[0018] Derartige Tenside sind in Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten.

[0019] Ein Waschmittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Glycindiessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodisuccinate wie Ethylendiamin-N,N'-di-bernsteinsäure und Hydroxyiminodisuccinate, Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure), Lysintetra(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere durch Oxidation von Polysacchariden zugängliche Polycarboxylate, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative mittlere Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 g/mol und 200 000 g/mol, die der Copolymeren zwischen 2 000 g/mol und 200 000 g/mol, vorzugsweise 50 000 g/mol bis 120 000 g/mol, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative mittlere Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C₁-C₄-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Polymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleinat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Polymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleinat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C₁-C₄-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55

Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligo-

saccharide bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Saccharose.

[0020] Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere weisen im Allgemeinen eine relative mittlere Molekülmasse zwischen 1 000 g/mol und 200 000 g/mol, vorzugsweise zwischen 200 g/mol und 50 000 g/mol auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

[0021] Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, Mitteln eingesetzt.

[0022] Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphosphat, in Betracht. Als wasserunlösliche anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe, wasserdispergierbare Alkalialumosilikate, in Mengen nicht über 25 Gew.-%, vorzugsweise von 3 Gew.-% bis 20 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, Zeolith P sowie Zeolith MAP und gegebenenfalls Zeolith X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

[0023] Zusätzlich oder alternativ zum genannten wasserunlöslichen Alumosilikat und Alkalicarbonat können weitere wasserlösliche anorganische Buildermaterialien enthalten sein. Zu diesen gehören neben den Polyphosphaten wie Natriumtriphosphat insbesondere die wasserlöslichen kristallinen und/oder amorphen Alkalisilikat-BUILDER. Derartige wasserlösliche anorganische Buildermaterialien sind in den Mitteln vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% enthalten. Die als Buildermaterialien brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:2 bis 1:2,8. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na₂Si_xO_{2x+1} · y H₂O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate (Na₂Si₂O₅ · y H₂O) bevorzugt. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können in den Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5 werden in einer weiteren Ausführungsform eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung solcher Mittel setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist.

[0024] Als Bleichmittel kommen solche auf Chlorbasis, wie insbesondere Alkalihypochlorit, Dichlorisocyanursäure, Trichlorisocyanursäure und deren Salze, insbesondere aber auch solche auf Persauerstoffbasis in Frage. Als geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persäure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure, Monoperoxyphthalsäure, und Diperdodecandisäure sowie deren Salze wie Magnesiummonoperoxyphthalat, Wasserstoffperoxid und unter den Einsatzbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, und Wasserstoffperoxid-Einschlußverbindungen, wie H₂O₂-Harnstoffaddukte, in Betracht. Wasserstoffperoxid kann dabei auch mit Hilfe eines enzymatischen Systems, das heißt einer Oxidase und ihres Substrats, erzeugt werden. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wässriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Falls ein Waschmittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 25 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt von 7 Gew.-% bis 20 Gew.-% vorhanden.

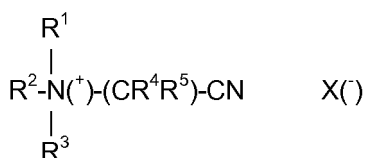
[0025] Als bleichaktivierende, unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernde Verbindung können ins-

besondere Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure und/oder aliphatische Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, allein oder in Mischungen, eingesetzt werden. Geeignet Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen insbesondere der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylen-

5 diamine, insbesondere Tetraacetylenethyldiamin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate oder -carboxylate beziehungsweise die Sulfon- oder Carbonsäuren von diesen, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyl- oder Lauroyloxybenzolsulfonat (NOBS beziehungsweise iso-NOBS beziehungsweise LOBS) oder Decanoyloxybenzoat (DOBA), deren formale Kohlensäure-

10 reesterderivate wie 4-(2-Decanoyloxyethoxycarbonyloxy)-benzolsulfonat (DECOBS), acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol und deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose, acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Glucanolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam.

15 **[0026]** Zusätzlich zu den Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren bilden, können weitere bleichaktivierende Verbindungen, wie beispielsweise Nitrile, aus denen sich unter Perhydrolysebedingungen Perimidsäuren bilden, vorhanden sein. Dazu gehören insbesondere Aminoacetonitrilderivate mit quaterniertem Stickstoffatom gemäß der Formel



in der R^1 für -H, -CH₃, einen C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C₁₋₂₄-Alkyl- oder C₂₋₂₄-Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN und -N⁽⁺⁾-CH₂-CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit mindestens einer,

30 vorzugsweise zwei, gegebenenfalls substituierten C₁₋₂₄-Alkylgruppe(n) und gegebenenfalls weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, R^4 und R^5 unabhängig voneinander eine voranstehend für R^1 , R^2 oder R^3 angegebene Bedeutung haben, wobei mindestens 2 der genannten Reste, insbesondere R^2 und R^3 ,

35 auch unter Einschluß des Stickstoffatoms und gegebenenfalls weiterer Heteroatome ringschließend miteinander verknüpft sein können und dann vorzugsweise einen Morpholino-Ring ausbilden, und $X^{(-)}$ ein ladungsausgleichendes Anion, vorzugsweise ausgewählt aus Benzolsulfonat, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, den C₉₋₁₅-Alkylbenzolsulfonaten, den C₁₋₂₀-Alkylsulfaten, den C₈₋₂₂-Carbonsäuremethylester-sulfonaten, Sulfat, Hydrogensulfat und deren Gemischen, ist, können eingesetzt werden. Auch sauerstoffübertragende Sulfonimine und/oder Acylhydrazone können eingesetzt werden.

40 **[0027]** Auch die Anwesenheit von bleichkatalysierenden Übergangsmetallkomplexen ist möglich. Diese werden vorzugsweise unter den Cobalt-, Eisen-, Kupfer-, Titan-, Vanadium-, Mangan- und Rutheniumkomplexen ausgewählt. Als Liganden in derartigen Übergangsmetallkomplexen kommen sowohl anorganische als auch organische Verbindungen in Frage, zu denen neben Carboxylaten insbesondere Verbindungen mit primären, sekundären und/oder tertiären Amin- und/oder Alkohol-Funktionen, wie Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Imidazol, Pyrazol, Triazol, 2,2'-Bispyridylamin, Tris-(2-pyridylmethyl)amin, 1,4,7-Triazacyclononan, 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan, 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan, (Bis-((1-methylimidazol-2-yl)-methyl))- (2-pyridylmethyl)-amin, N,N'-(Bis-(1-methylimidazol-2-yl)-methyl)-ethyldiamin, N-Bis-(2-benzimidazolylmethyl)-aminoethanol, 2,6-Bis-(bis-(2-benzimidazolylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol, N,N,N',N'-Tetrakis-(2-benzimidazolylmethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan, 2,6-Bis-(bis-(2-pyridylmethyl)aminomethyl)-4-methylphenol, 1,3-Bis-(bis-(2-benzimidazolylmethyl)aminomethyl)-benzol, Sorbitol, Mannitol, Erythritol, Adonitol, Inositol, Lactose, und gegebenenfalls substituierte Salene, Porphine und Porphyrine gehören. Zu den anorganischen Neutralliganden gehören insbesondere Ammoniak und Wasser. Falls nicht sämtliche Koordinationsstellen des Übergangsmetallzentralatoms durch Neutralliganden besetzt sind, enthält der Komplex weitere, vorzugsweise anionische und unter diesen insbesondere ein- oder zweizählige Liganden. Zu diesen gehören insbesondere die Halogenide wie Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid, und die (NO₂)-Gruppe, das heißt ein Nitro-Ligand oder ein Nitrito-Ligand. Die (NO₂)-Gruppe kann an ein Übergangsmetall auch chelatbildend gebunden sein oder sie kann zwei Übergangsmetallatome asymmetrisch oder η^1 -O-verbrücken. Außer den genannten Liganden können die Übergangsmetallkomplexe noch weitere, in der Regel einfacher aufgebaute Liganden, insbesondere ein- oder mehrwertige Anionliganden,

tragen. In Frage kommen beispielsweise Nitrat, Acetat, Trifluoracetat, Formiat, Carbonat, Citrat, Oxalat, Perchlorat sowie komplexe Anionen wie Hexafluorophosphat. Die Anionliganden sollen für den Ladungsausgleich zwischen Übergangsmetall-Zentralatom und dem Ligandensystem sorgen. Auch die Anwesenheit von Oxo-Liganden, Peroxo-Liganden und Imino-Liganden ist möglich. Insbesondere derartige Liganden können auch verbrückend wirken, so dass mehrkernige Komplexe entstehen. Im Falle verbrückter, zweikerniger Komplexe müssen nicht beide Metallatome im Komplex gleich sein. Auch der Einsatz zweikerniger Komplexe, in denen die beiden Übergangsmetallzentralatome unterschiedliche Oxidationszahlen aufweisen, ist möglich. Falls Anionliganden fehlen oder die Anwesenheit von Anionliganden nicht zum Ladungsausgleich im Komplex führt, sind in den gemäß der Erfindung zu verwendenden Übergangsmetallkomplex-Verbindungen anionische Gegenionen anwesend, die den kationischen Übergangsmetall-Komplex neutralisieren. Zu diesen anionischen Gegenionen gehören insbesondere Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Sulfat, Chlorat, Perchlorat, die Halogenide wie Chlorid oder die Anionen von Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Oxalat, Benzoat oder Citrat. Beispiele für einsetzbare Übergangsmetallkomplex-Verbindungen sind $\text{Mn(IV)}_2(\mu\text{-O})_3(1,4,7\text{-trimethyl-}1,4,7\text{-triazacyclononan})\text{-di-hexafluorophosphat}$, $[\text{N,N'-Bis}[(2\text{-hydroxy-5-vinylphenyl})\text{-methyl}]\text{-}1,2\text{-diaminocyclohexan}]\text{-mangan(III)-chlorid}$, $[\text{N,N'-Bis}[(2\text{-hydroxy-5-nitrophenyl})\text{-methyl}]\text{-}1,2\text{-diaminocyclohexan}]\text{-mangan(III)-acetat}$, $[\text{N,N'-Bis}[(2\text{-hydroxyphenyl})\text{-methyl}]\text{-}1,2\text{-phenylendiamin}]\text{-mangan(III)-acetat}$, $[\text{N,N'-Bis}[(2\text{-hydroxyphenyl})\text{-methyl}]\text{-}1,2\text{-diaminocyclohexan}]\text{-mangan(III)-chlorid}$, $[\text{N,N'-Bis}[(2\text{-hydroxyphenyl})\text{-methyl}]\text{-}1,2\text{-diaminoethan}]\text{-mangan(III)-chlorid}$, $[\text{N,N'-Bis}[(2\text{-hydroxy-5-sulfonatophenyl})\text{-methyl}]\text{-}1,2\text{-diaminoethan}]\text{-mangan(III)-chlorid}$, Mangan-oxalatokomplexe, Nitropentammin-cobalt(III)-chlorid, Nitritopentammin-cobalt(III)-chlorid, Hexammincobalt(III)-chlorid, Chloropentammin-cobalt(III)-chlorid sowie der Peroxo-Komplex $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-O-O-Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_4$.

[0028] Als in den Waschmitteln gegebenenfalls enthaltene Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Xylanasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Peroxidasen sowie Oxidasen beziehungsweise deren Gemische in Frage, wobei der Einsatz von Protease, Amylase, Lipase und/oder Cellulase besonders bevorzugt ist. Der Anteil beträgt vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 1 Gew.-%. Die Enzyme können in üblicher Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein oder als konzentrierte, möglichst wasserfreie Flüssigformulierungen eingearbeitet werden.

[0029] Geeignete Vergrauungsinhibitoren beziehungsweise soil-release-Wirkstoffe sind anionische Celluloseether wie Carboxymethylcellulose und Methyl-Carboxymethylcellulose. Vorzugsweise werden die Alkalisalze, insbesondere die Natriumsalze eingesetzt. Zu den üblicherweise eingesetzten Soil-release-Wirkstoffen gehören Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten. Der Anteil an Vergrauungsinhibitoren und/oder soil-release-Wirkstoffen in den Mitteln liegt im allgemeinen nicht über 2 Gew.-% und beträgt vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%.

[0030] Als optische Aufheller für insbesondere Textilien aus Cellulosefasern (zum Beispiel Baumwolle) können in Waschmitteln beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten sein. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-diphenyl anwesend sein, zum Beispiel 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyl. Auch Gemische von Aufhellern können verwendet werden. Für Polyamidfasern eignen sich besonders gut Aufheller vom Typ der 1,3-Diaryl-2-pyrazoline, beispielsweise 1-(p-Sulfoamoylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen. Der Gehalt des Mittels an optischen Aufhellern beziehungsweise Aufhellergemischen liegt im allgemeinen nicht über 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Mittel frei von derartigen Wirkstoffen.

[0031] Zu den in Waschmitteln einsetzbaren üblichen Schaumregulatoren gehören beispielsweise Polysiloxan-Kieselsäure-Gemische, wobei die darin enthaltene feinteilige Kieselsäure vorzugsweise silaniert oder anderweitig hydrophobiert ist. Die Polysiloxane können sowohl aus linearen Verbindungen wie auch aus vernetzten Polysiloxan-Harzen sowie aus deren Gemischen bestehen. Weitere Entschäumer sind Paraffinkohlenwasserstoffe, insbesondere Mikroparaffine und Paraffinwachse, deren Schmelzpunkt oberhalb 40 °C liegt, gesättigte Fettsäuren beziehungsweise Seifen mit insbesondere 20 bis 22 C-Atomen, zum Beispiel Natriumbehenat, und Alkalisalze von Phosphorsäuremono- und/oder -dialkylestern, in denen die Alkylketten jeweils 12 bis 22 C-Atome aufweisen. Unter diesen wird bevorzugt Natriummonoalkylphosphat und/oder -dialkylphosphat mit C_{16} - bis C_{18} -Alkylgruppen eingesetzt. Der Anteil der Schaumregulatoren kann vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% betragen.

[0032] Die Mittel können Wasser als Lösungsmittel enthalten. Zu den in den Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diöle mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den Mitteln in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorhanden.

[0033] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst erge-

benden pH-Werts können die Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, enthalten.

[0034] Die Herstellung fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei thermisch empfindliche Inhaltsstoffe gegebenenfalls später getrennt zugesetzt werden.

[0035] Mittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

[0036] Die Mittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung der thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere Enzyme, Bleichmittel und bleichaktivierende Wirkstoffe zu rechnen sind, hergestellt werden können. Zur Herstellung von Mitteln mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt.

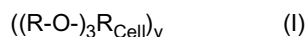
[0037] Zur Herstellung von Mitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, dass man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßdrücken im Bereich von $200 \cdot 10^5$ Pa bis $1\,500 \cdot 10^5$ Pa verpresst. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeit von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm.

Beispiel

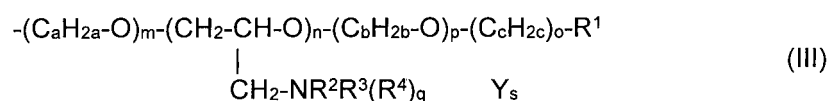
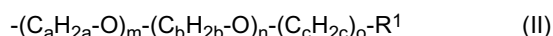
[0038] Das Cellulosederivat Polyquaternium-67 (quaternisierte Hydroxyethylcellulose mit kationischer Substitution durch Trimethylammonium und Dimethyldodecylammonium; Softcat® SX 400 H) wurde in 1 gew.-%iger Lösung auf Läppchen aus Baumwolle zwangsappliziert, die Läppchen wurden getrocknet und anschließend mit den Prüfbakterium *Pseudomonas aeruginosa* beaufschlagt. Dazu wurden die Prüfbakterien zuvor über Nacht auf TSA Agarmedium kultiviert und anschließend mit Trypton-NaCl von den Agarplatten abgeschwemmt. Es erfolgten Verdünnungsschritte in Trypton-NaCl. Der letzte Verdünnungsschritt wurde in PBS-Puffer (1fach) durchgeführt. Nach Inkubation der Prüfkeimsuspension auf den Textilprüfläppchen wurden diese anschließend wiederholt mit Pufferlösung gespült, um nicht adhärierte Testkeime abzuwaschen. Die Anzahl der an die Textilprüfläppchen adhärierten Mikroorganismen wurde bestimmt, indem die Textilprüfläppchen in sterile Röhrchen mit PBS + 0,05% Tween 80 und Glasperlen transferiert wurden, um fest anhaftende Testkeime abzulösen. Anschließend wurden die Läppchen in sterile Petrischalen gelegt, mit Caso-Agar überschichtet und bis zu 48 h bei 37°C aerob inkubiert. Zusätzlich erfolgte eine Keimzahlbestimmung der Schüttellösung. Die Menge an adhäriertem Mikroorganismus im Vergleich zu der Menge (100 %), die unter den gleichen Bedingungen an einem unbehandelten Läppchen anhaftete, betrug nur 70 %. Die Mikroorganismen waren demnach an die behandelten Läppchen signifikant geringer als an die unbehandelten Läppchen gebunden worden.

Patentansprüche

1. Verwendung von Cellulosederivaten der allgemeinen Formel (I),



in der R_{Cell} den Rest einer Anhydroglukose-Einheit, der Polymerisationsgrad y eine Zahl von 1000 bis 5000 ist und jeder der Reste R der allgemeinen Formel (II) oder (III) entspricht,



in denen

a und b unabhängig voneinander für 2 oder 3 stehen,

c eine Zahl von 1 bis 10 ist,

m, n und p unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 10 stehen,

o für 0 oder 1 steht,

R¹ für Wasserstoff, einen C₁₋₁₈-Alkyl-, Alkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylrest oder die Gruppe -NR²R³(R⁴)_q Y_s steht, wobei R¹ für Wasserstoff steht, wenn o = 0 ist,

R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen C₁₋₁₈-Alkyl-, Alkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylrest stehen,

q für 0 oder 1 steht,

Y für ein Anion steht, und

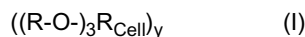
s eine Zahl größer oder gleich Null ist derart, dass das Gesamtmolekül der Formel (I) keine Ladung aufweist,

und in dem Cellulosederivat der allgemeinen Formel (I) mindestens 1 Rest R der allgemeinen Formel (II) oder

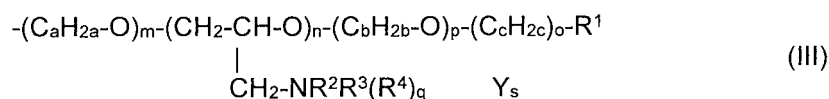
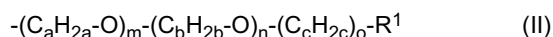
(III) entspricht, wobei m, n und o größer 0 sind, und/oder die Gruppierung -R¹ für -NR²R³(R⁴)_q steht,

zur Verhinderung der mikrobiellen Besiedelung von textilen Oberflächen.

2. Verwendung von Cellulosederivaten der allgemeinen Formel (I),



in der R_{Cell} den Rest einer Anhydroglukose-Einheit, der Polymerisationsgrad y eine Zahl von 1000 bis 5000 ist und jeder der Reste R der allgemeinen Formel (II) oder (III) entspricht,



in denen

c eine Zahl von 1 bis 10 ist,

m, n und p unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 10 stehen,

o für 0 oder 1 steht,

R¹ für Wasserstoff, einen C₁₋₁₈-Alkyl-, Alkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylrest oder die Gruppe -NR²R³(R⁴)_q Y_s steht, wobei R¹ für Wasserstoff steht, wenn o = 0 ist,

R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen C₁₋₁₈-Alkyl-, Alkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylrest stehen,

q für 0 oder 1 steht,

Y für ein Anion steht, und

s eine Zahl größer oder gleich Null ist derart, dass das Gesamtmolekül der Formel (I) keine Ladung aufweist,

und in dem Cellulosederivat der allgemeinen Formel (I) mindestens 1 Rest R der allgemeinen Formel (II) oder

(III) entspricht, wobei m, n und o größer 0 sind, und/oder die Gruppierung -R¹ für -NR²R³(R⁴)_q steht,

zur Verhinderung oder Verminderung der Adhäsion von Mikroorganismen an Textilien.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Cellulosederivat Bestandteil eines Waschmittels ist.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um die Besiedelung durch Bakterien, Pilze und/oder Viren handelt.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein Waschmittel, welches das Cellulosederivat enthält, im Rahmen eines maschinellen oder mit der Hand ausgeführten Waschvorgangs auf ein Textil einwirken lässt.

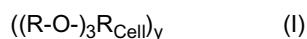
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 3 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel 0,01 Gew.-% bis 2

Gew.-%, insbesondere 0,05 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% des Cellulosederivats enthält.

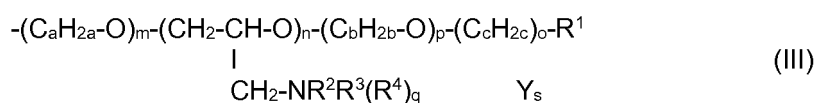
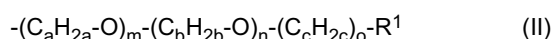
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine wässrige Flotte einsetzt, die 1 mg/l bis 5000 mg/l, insbesondere 10 mg/l bis 500 mg/l des Cellulosederivats enthält.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** in mindestens einem der Reste R m, n und o größer 0 ist und die Gruppierung -R¹ für -NR²R³(R⁴)_q steht.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Cellulosederivat aus der Gruppe umfassend Trialkylammoniumhydroxypropylcellulose und Trialkylammoniummethylcellulose sowie Mischungen aus diesen ausgewählt wird.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** pro Gruppierung R_{Cell} in dem Cellulosederivat nach Formel (I) durchschnittlich 0,01 bis 1, insbesondere 0,1 bis 0,8 von Resten R¹, welche die Gruppierung -NR²R³(R⁴)_q tragen, vorhanden sind.

Claims

1. The use of cellulose derivatives of general formula (I),



where R_{Cell} is the functional group of an anhydroglucose unit, the degree of polymerization y is a number from 1000 to 5000 and each of the functional groups R corresponds to general formula (II) or (III),



where

a and b, independently of one another, represent 2 or 3,

c is a number from 1 to 10,

m, n and p, independently of one another, represent a number from 0 to 10,

o represents 0 or 1,

R¹ represents hydrogen, a C₁₋₁₈ alkyl, alkyl aryl, aryl alkyl, or aryl functional group, or represents the group -NR²R³(R⁴)_q Y_s, where R¹ represents hydrogen when o = 0,

R², R³ and R⁴, independently of one another, represent hydrogen, a C₁₋₁₈ alkyl, alkyl aryl, aryl alkyl or aryl functional group,

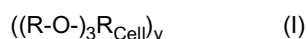
q represents 0 or 1,

Y represents an anion, and

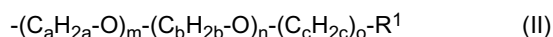
s is a number greater than or equal to zero, such that the whole molecule of formula (I) has no charge,

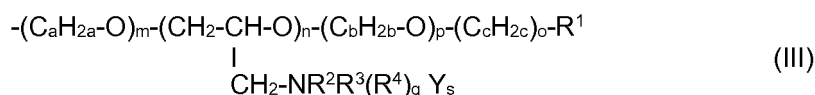
and in the cellulose derivative of general formula (I) at least one functional group R corresponds to general formula (II) or (III), where m, n, and o are greater than 0 and/or the group -R¹ represents -NR²R³(R⁴)_q, for preventing microbial colonization of textile surfaces.

2. The use of cellulose derivatives of general formula (I),



where R_{Cell} is the functional group of an anhydroglucose unit, the degree of polymerization y is a number from 1000 to 5000 and each of the functional groups R corresponds to general formula (II) or (III),





where

a and b, independently of one another, represent 2 or 3,

c is a number from 1 to 10,

m, n and p, independently of one another, represent a number from 0 to 10,

o represents 0 or 1,

R¹ represents hydrogen, a C₁₋₁₈ alkyl, alkyl aryl, aryl alkyl or aryl radical group or represents the group -NR²R³(R⁴)_q Y_s, where R¹ represents hydrogen when o = 0,

R², R³ and R⁴, independently of one another, represent hydrogen, a C₁₋₁₈ alkyl, alkyl aryl, aryl alkyl or aryl functional group,

q represents 0 or 1,

Y represents an anion, and

s is a number greater than or equal to zero, such that the whole molecule of formula (I) has no charge,

and in the cellulose derivative of general formula (I) at least 1 functional group R corresponds to general formula (II) or (III), where m, n, and o are greater than 0 and/or the group -R¹ represents -NR²R³(R⁴)_q, for preventing or reducing the adhesion of microorganisms to textiles.

3. The use according to claim 1 or 2, **characterized in that** the cellulose derivative is a component of a washing agent.

4. The use according to one of claims 1 to 3, **characterized in that** the colonization is by means of bacteria, fungi and/or viruses.

5. The use according to one of claims 1 to 4, **characterized in that** a washing agent containing the cellulose derivative is allowed to act on a textile as part of a washing process that is automatic or carried out by hand.

6. The use according to one of claims 3 to 5, **characterized in that** the agent contains 0.01 wt.% to 2 wt.%, in particular 0.05 wt.% to 1.5 wt.% of the cellulose derivative.

7. The use according to one of claims 1 to 6, **characterized in that** an aqueous liquor is used that contains 1 mg/l to 5000 mg/l, in particular 10 mg/l to 500 mg/l of the cellulose derivative.

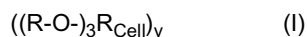
8. The use according to one of claims 1 to 7, **characterized in that** in at least one of the functional groups R, m, n, and o are greater than 0 and the group -R¹ represents -NR²R³(R⁴)_q.

9. The use according to one of claims 1 to 8, **characterized in that** the cellulose derivative is selected from the group comprising trialkyl ammonium hydroxypropyl cellulose and trialkyl ammonium ethyl cellulose and mixtures thereof.

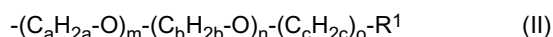
10. The use according to one of claims 1 to 9, **characterized in that** in the cellulose derivative according to formula (I), on average 0.01 to 1, in particular 0.1 to 0.8, of functional groups R¹, which carry the group -NR²R³(R⁴)_q, are present per group R_{Cell}.

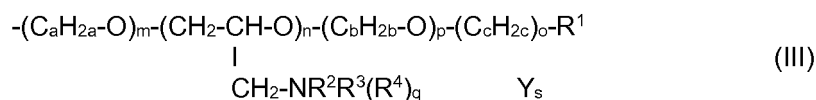
Revendications

1. Utilisation de dérivés de la cellulose de formule générale (I),



dans laquelle R_{Cell} est le radical d'une unité d'anhydroglucose, le degré de polymérisation y est un nombre allant de 1 000 à 5 000 et chacun des radicaux R correspond à la formule générale (II) ou (III),





dans lesquelles

a et b représentent indépendamment l'un de l'autre 2 ou 3,

c est un nombre allant de 1 à 10,

m, n et p représentent indépendamment les uns des autres un nombre allant de 0 à 10,

o représente 0 ou 1,

R¹ représente l'hydrogène, un radical alkyle en C₁₋₁₈, un radical alkyl aryle, un radical aryl alkyle ou un radical aryle ou le groupe -NR²R³(R⁴)_q Y_s, R¹ représentant l'hydrogène quand o = 0,

R², R³ et R⁴ représentent indépendamment les uns des autres l'hydrogène, un radical alkyle en C₁₋₁₈, un radical alkyl aryle, un radical aryl alkyle ou un radical aryle,

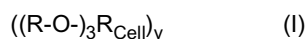
q représente 0 ou 1,

Y représente un anion, et

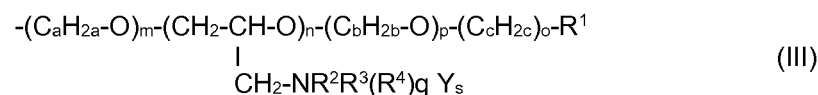
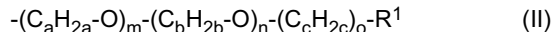
s est un nombre supérieur ou égal à zéro, de telle sorte que la molécule globale de formule (I) ne présente aucune charge,

et dans le dérivé de la cellulose de formule générale (I) au moins 1 radical R correspond à la formule générale (II) ou (III), m, n et o étant supérieurs à 0, et/ou le groupement -R¹ représentant -NR²R³(R⁴)_q, dans le but de prévenir la colonisation microbienne de surfaces textiles.

2. Utilisation de dérivés de la cellulose de formule générale (I),



dans laquelle R_{Cell} est le radical d'une unité d'anhydroglucose, le degré de polymérisation y est un nombre allant de 1 000 à 5 000 et chacun des radicaux R correspond à la formule générale (II) ou (III),



dans lesquelles

a et b représentent indépendamment l'un de l'autre 2 ou 3,

c est un nombre allant de 1 à 10,

m, n et p représentent indépendamment les uns des autres un nombre allant de 0 à 10,

o représente 0 ou 1,

R¹ représente l'hydrogène, un radical alkyle en C₁₋₁₈, un radical alkyl aryle, un radical aryl alkyle ou un radical aryle ou le groupe -NR²R³(R⁴)_q Y_s, R¹ représentant l'hydrogène quand o = 0,

R², R³ et R⁴ représentent indépendamment les uns des autres l'hydrogène, un radical alkyle en C₁₋₁₈, un radical alkyl aryle, un radical aryl alkyle ou un radical aryle,

q représente 0 ou 1,

Y représente un anion, et

s est un nombre supérieur ou égal à zéro, de telle sorte que la molécule globale de formule (I) ne présente aucune charge,

et dans le dérivé de la cellulose de formule générale (I) au moins 1 radical R correspond à la formule générale (II) ou (III), m, n et o étant supérieurs à 0, et/ou le groupement -R¹ représentant -NR²R³(R⁴)_q,

dans le but de prévenir ou de réduire l'adhésion de microorganismes sur des textiles.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le dérivé de cellulose est un composant d'un agent détergent.

4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce qu'il** s'agit de la colonisation par des bactéries, des champignons et/ou des virus.
5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** l'on laisse agir un agent détergent qui contient le dérivé de la cellulose, dans le cadre d'une opération de lavage réalisée en machine ou à la main.
6. Utilisation selon l'une des revendications 3 à 5, **caractérisée en ce que** l'agent contient 0,01 % en poids à 2 % en poids, en particulier 0,05 % en poids à 1,5 % en poids de dérivé de la cellulose.
10. 7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** l'on utilise un bain aqueux, qui contient 1 mg/l à 5 000 mg/l, en particulier 10 mg/l à 500 mg/l de dérivé de la cellulose.
15. 8. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisée en ce que**, dans au moins un des radicaux R, m, n, et o sont supérieurs à 0 et le groupement $-R^1$ représente $-NR^2R^3(R^4)_q$.
20. 9. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisée en ce que** le dérivé de cellulose est sélectionné dans le groupe comprenant la trialkylammoniumhydroxypropylcellulose et la trialkylammoniummethylcellulose ainsi que des mélanges de ces dernières.
25. 10. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisée en ce qu'en** moyenne 0,01 à 1, en particulier 0,1 à 0,8 radical R^1 portant le groupement $-NR^2R^3(R^4)_q$, est présent dans le dérivé de cellulose selon la formule (I) pour chaque groupement R_{cell} .

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2006071452 A2 [0004]
- WO 2006071451 A2 [0004]
- WO 2006077049 A2 [0004]