

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. August 2004 (19.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/069976 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 3/22,
17/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/000873

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Januar 2004 (31.01.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 05 306.9 10. Februar 2003 (10.02.2003) DE
103 51 266.7 31. Oktober 2003 (31.10.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PENNINGER, Josef [DE/DE]; Mozartstrasse 64, 40724 Hilden (DE). BRÜCKNER, Erik [DE/DE]; Nove-Mesto-Platz 7, 40721 Hilden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 2004/069976 A2

(54) Title: USE OF CELLULOSE DERIVATIVES AS FOAM REGULATORS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON CELLULOSEDERIVATEN ALS SCHAUMREGULATOREN

(57) Abstract: The invention relates to cellulose derivatives, obtained by the alkylation and hydroxyalkylation of cellulose, which contribute to a reduction of the foaming properties of cleaning agents or detergents when used in aqueous cleaning or detergent solutions.

(57) Zusammenfassung: Cellulosederivate, die erhältlich sind durch Alkylierung und Hydroxyalkylierung von Cellulose, tragen zur Verminderung des Schäumens von Wasch- oder Reinigungsmitteln bei deren Anwendung in wäßrigen Wasch- oder Reinigungslösungen bei.

„Verwendung von Cellulosederivaten als Schaumregulatoren“

Die Erfindung betrifft die Verwendung von bestimmten Cellulosederivaten als Schaumregulatoren in Wasch- oder Reinigungsmitteln sowie ein schütt- und rieselfähiges, partikelförmiges Schauminhibierungsmittel, enthaltend wasserlösliches oder wasserdispersierbares Trägermaterial und daran adsorbiertes Cellulosederivat.

In wäßrigen Reinigungsflotten, wie sie bei der üblichen Waschbehandlung in Waschmaschinen, insbesondere in Haushaltstrommelwaschmaschinen, auftreten, ist die Regulierung der Schaumentwicklung unerlässlich, da sowohl zu starkes Schäumen als auch das völlige Fehlen von Schaum dem gewünschten Wascherfolg nicht zuträglich ist. Es fehlt daher nicht an Vorschlägen zur Lösung des Problems der übermäßigen Schaumentwicklung von Waschmitteln. Bisher sind die Silikon-Entschäumungsmittel, die aus in der Regel flüssigen Polysiloxanen mit Alkyl- oder Arylsubstituenten und feinteiliger Kieselsäure bestehen, bezogen auf die benötigte Einsatzmenge, als wirksamste Schaumregulatoren bekannt geworden. Polysiloxane sind jedoch bei bekannt guter Entschäumerwirkung vergleichsweise aufwendig in der Herstellung und besitzen den Nachteil, daß sie insbesondere in neuerer Zeit oft als in ihrer biologischen Abbaubarkeit nicht völlig befriedigend empfunden werden. Auch silikonfreie Schaumregulierungsmittel sind bekannt. So wird zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 87 233 ein Verfahren zur Herstellung eines schwachschäumenden Waschmittels beschrieben, bei dem Gemische aus einer öligen beziehungsweise wachsartigen Substanz und Bisamiden auf ein Trägerpulver, insbesondere ein sprühgetrocknetes tensidhaltiges Waschmittel aufgetragen werden. Die ölige beziehungsweise wachsartige Substanz kann zum Beispiel aus Vaseline mit einem Schmelzpunkt von 20 °C bis 120 °C bestehen. Bei dieser Art der Konfektionierung, nämlich dem Aufsprühen des Mittels auf das sprühgetrocknete, tensidhaltige Waschmittel besteht die Gefahr, daß sich das Herstellungsverfahren nachteilig auf die Lagerbeständigkeit der Schaumregulierungskomponente auswirkt mit dem Ergebnis, daß deren Aktivität mit zunehmender Lagerzeit abnimmt. Um ihre Wirkung zu steigern und gleichzeitig die erforderliche Anwendungskonzentration herabzusetzen, werden diesen Entschäumern häufig weitere Schauminhibitoren zugesetzt, insbesondere

die bekannten Polysiloxane oder Polysiloxan-Kieselsäure-Gemische. Weitere schaumregulierte Waschmittel sind aus den europäischen Patentschriften EP 75 433 und EP 94 250 bekannt. Dort beschriebene Schaumregulierungsmittel enthalten jedoch ebenfalls Silikone und kommen aus den genannten Gründen nicht in Betracht. Aus der deutschen Offenlegungsschrift DT 28 57 155 sind Waschmittel mit einem Schaumregulierungsmittel bekannt, das hydrophobes Siliziumdioxid und ein Gemisch aus festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls im Gemisch mit Fettsäureestern, enthält. Durch den hohen Gehalt an bei Raumtemperatur flüssigem Kohlenwasserstoff von 22,5 Gew.-% bis etwa 98 Gew.-% besteht bei derartigen Schaumregulierungsmitteln die Gefahr des Verklumpens. Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 34 00 008 sind Schaumregulierungsmittel, enthaltend Paraffinwachsgemische und hydrophobierte Kieselsäure, gegebenenfalls in Kombination mit verzweigt-kettigen Alkoholen, bekannt. Pulverförmige Entschäumer, die ein flüssiges Gemisch aus höhermolekularen, verzweigt-kettigen Alkoholen mit hydrophobierter Kieselsäure in Kombination mit einem wasserunlöslichen Wachs an einem wasserlöslichen, pulverförmigen Träger enthalten, sind aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 31 15 644 bekannt. In der europäischen Patentanmeldung EP 0 309 931 wurden Schaumregulierungsmittel beschrieben, welche ein relativ aufwendiges Gemisch aus Paraffinwachs und mikrokristallinem Paraffinwachs enthalten.

Derartige Mittel weisen bei der in neuerer Zeit immer mehr Bedeutung gewinnenden maschinellen Wäsche im Niedrigtemperaturbereich in manchen Fällen eine als unzureichend empfundene Entschäumerleistung auf und lassen sich nicht immer befriedigend lagerstabil in pulverförmige Wasch- oder Reinigungsmittel einarbeiten. Außerdem sind sowohl Silikone wie auch Paraffine im Hinblick auf die im Waschprozesses geforderte Reinigungsleistung mit öligen Anschmutzungen vergleichbar; sie sollten daher nur in möglichst geringen Mengen im Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten sein, damit sie nicht zu einer Beeinträchtigung der Wirkung der für die Entfernung von Anschmutzungen notwendigen Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffe führen.

Die Aufgabe bestand demnach in der Bereitstellung eines Schaumregulators, der sich in Form eines rieselfähigen Schaumregulierungsmittels konfektionieren läßt und in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt über einen breiten Temperaturbereich wirksam ist, das

heißt im Kaltwaschbereich, bei mittleren Waschttemperaturen und auch im Kochwaschbereich eine störende Schaumentwicklung unterdrückt. Weiterhin soll sowohl der Schaumregulator als auch das diesen enthaltende Schaumregulierungsmittel im Gemisch mit üblichen Waschmittelbestandteilen lager- und wirkungsstabil bleiben und keine nachteiligen Auswirkungen auf das Behandlungsgut und die Umwelt ausüben.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß dieses Problem durch bestimmte Cellulosederivate gelöst werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von Cellulosederivaten, die erhältlich sind durch Alkylierung und Hydroxyalkylierung von Cellulose, zur Verminderung des Schäumens von Wasch- oder Reinigungsmitteln bei deren Anwendung in wäßrigen Wasch- oder Reinigungslösungen.

Bevorzugte Cellulosederivate sind solche, die mit C₁- bis C₁₀-Gruppen, insbesondere C₁- bis C₃-Gruppen alkyliert sind und zusätzlich C₂- bis C₁₀-Hydroxyalkylgruppen, insbesondere C₂- bis C₃-Hydroxyalkylgruppen, tragen. Diese können in bekannter Weise durch Umsetzung von Cellulose mit entsprechenden Alkylierungsmitteln, beispielsweise Alkylhalogeniden oder Alkylsulfaten, und anschließende Umsetzung mit entsprechenden Alkylenoxiden, wie beispielsweise Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, erhalten werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind im Cellulosederivat gemittelt 0,5 bis 2,5, insbesondere 1 bis 2 Alkylgruppen und 0,02 bis 0,5, insbesondere 0,05 bis 0,3 Hydroxyalkylgruppen pro Anhydroglykosemonomereinheit enthalten. Die mittlere Molmasse der erfindungsgemäß eingesetzten Cellulosederivate liegt vorzugsweise im Bereich von 10 000 D bis 150 000 D, insbesondere von 40 000 D bis 120 000 D und besonders bevorzugt im Bereich von 80 000 D bis 110 000 D. Die Bestimmung des Polymerisationsgrads beziehungsweise des Molekulargewichts des schmutzablösevermögenden Cellulosederivats basiert auf der Bestimmung der Grenzviskositätszahl an hinreichend verdünnten wäßrigen Lösungen mittels einem Ubbelohde Kapillarviskosimeter (Kapillare 0c). Unter Verwendung einer Konstanten [H. Staudinger und F. Reinecke, "Über Molekulargewichtsbestimmung an Celluloseethern", Liebigs Annalen der Chemie 535, 47 (1938)] und eines Korrekturfaktors [F. Rodriguez und L. A. Goettler, "The Flow of Moderately Concentrated Polymer Solutions in Water", Transactions of the

Society of Rheology VIII, 3 17 (1964)] läßt sich hieraus der Polymerisationsgrad sowie unter Einbezug der Substitutionsgrade (DS und MS) das korrespondierende Molekulargewicht berechnen.

Derartige Cellulosederivate besitzen Schmutzablösevermögen, so daß sie die Leistung von Wasch- beziehungsweise Reinigungsmitteln nicht beeinträchtigen, sondern im Gegenteil neben ihrer schaumregulierenden Wirkung zusätzlich noch zum Waschbeziehungsweise Reinigungsergebnis beitragen.

Bei der Verwendung genannter Cellulosederivate als Schauminhibitoren bei der maschinellen Wäsche von Textilien wurde insbesondere beim Einsatz sehr schaumintensiver Tenside, beispielsweise verzweigt-kettiger nichtionischer Tenside, auch beobachtet, daß nicht nur im eigentlichen Waschgang maschineller Waschverfahren, sondern auch noch in den Spülgängen, in die Schaum verschleppt werden kann, so daß Schaumreste eventuell sogar auf dem Waschgut verbleiben, eine Reduktion des Schaumes erreicht wird. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Cellulosederivaten, die erhältlich sind durch Alkylierung und Hydroxyalkylierung von Cellulose, zur Reduktion des Schaumes in den Spülgängen beim maschinellen Waschen von Textilien.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist schließlich ein körniges, rieselfähiges Schaumregulierungsmittel, das 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-% eines erfindungsgemäß zu verwendenden Cellulosederivats adsorbiert an 70 Gew.-% bis 99,5 Gew.-% eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren, anorganischen und/oder organischen Trägermaterials enthält.

Das vorzugsweise phosphatfreie Trägermaterial weist eine körnige Struktur auf und besteht aus wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verbindungen, in erster Linie aus anorganischen und/oder organischen Salzen, die für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet sind. Zu den wasserlöslichen anorganischen Trägermaterialien gehören insbesondere Alkalicarbonat, Alkaliborat, Alkalialumosilikat und/oder Alkalisulfat, gegebenenfalls mit Zusätzen von Alkalisilikat, wobei letzteres zu guten Kornstabilitäten der erfindungsgemäßen Mittel beitragen kann. Bei dem Alkalisili-

kat handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung mit einem Molverhältnis Alkalioxid zu SiO_2 von 1:1,5 bis 1:3,5. Die Verwendung derartiger Silikate resultiert in besonders guten Korneigenschaften, insbesondere hoher Abriebsstabilität und dennoch hoher Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser. Zu den zusätzlich verwendbaren anorganischen Materialien gehören insbesondere Zeolithe und Schichtsilikate, beispielsweise Bentonit. Zu den im Trägermaterial für die erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittel brauchbaren Zeolithe gehören insbesondere Zeolith A, Zeolith P und Zeolith X.

Als organische Trägermaterialien kommen zum Beispiel die Acetate, Tartrate, Succinate, Citrate, Carboxymethylsuccinate sowie die Alkalisalze von Aminopolycarbonsäuren, wie EDTA, Hydroxyalkanphosphonate und Aminoalkanpolyphosphonate in Frage, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Ethylendiaminotetramethylenphosphonat und Diethylentriaminpentamethylenphosphonat. Brauchbar sind ferner wasserlösliche Salze von polymeren beziehungsweise copolymeren Carbonsäuren, beispielsweise Mischpolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure sowie die zum Beispiel aus der internationalen Patentanmeldung WO 93\08251 bekannten Polycarbonsäuren, die man durch Oxidation von Polysacchariden erhält. Bevorzugtes Alkalimetall in den genannten Alkalisalzen ist in allen Fällen Natrium. Auch nicht in Salzform vorliegende organische Substanzen, wie beispielsweise Stärke oder Stärkehydrolysate, können als Trägermaterialkomponenten zum Einsatz kommen. Gemische aus anorganischen und organischen Salzen können vielfach mit Vorteil verwendet werden.

Das Trägermaterial kann darüberhinaus filmbildende Polymere, beispielsweise Polyethylenglykole, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyacrylate und nicht den erfindungswesentlichen Cellulosederivaten entsprechende Celluloseether, insbesondere Alkalicarboxymethylcellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, sowie deren Mischungen. Vorzugsweise werden Mischungen aus Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose eingesetzt, wobei die Carboxymethylcellulose üblicherweise einen Substitutionsgrad von 0,5 bis 0,8 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit und die Methylcellulose einen Substitutionsgrad von 1,2 bis 2 Methylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit aufweist. Die Gemische enthalten vorzugsweise Alkalicarboxymethylcellulose und nichtionischen Celluloseether in Gewichtsverhältnissen von 80:20 bis 40:60, insbesondere von 75:25 bis 50:50. Derartige Celluloseethergemische

können in fester Form oder als wäßrige Lösungen verwendet werden, die in üblicher Weise vorgequollen sein können. Derartige filmbildende Polymere sind in dem Trägermaterial vorzugsweise nicht über 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Trägermaterial, enthalten.

Die Trägermaterialkomponente des erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittels enthält in einer bevorzugten Ausführungsform bis zu 99 Gew.-%, insbesondere 60 Gew.-% bis 95 Gew.-% Alkalicarbonat und/oder Alkalisulfat, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumsulfat, bis zu 35 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Alkalisilikat, insbesondere Natriumsilikat und bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% wasserlösliches beziehungsweise in Wasser quellfähiges Polymer, insbesondere anionische Celluloseether.

Zusätzlich zu dem erfindungsgemäß verwendeten Cellulosederivat können in allen Aspekten der Erfindung auch übliche Schaumregulatoren zum Einsatz kommen, zu denen beispielsweise langkettige Seifen, insbesondere Behenseife, Fettsäureamide, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse, Organopolysiloxane und deren Gemische, die darüberhinaus mikrofeine, gegebenenfalls silanierte oder anderweitig hydrophobierte Kieselsäure enthalten können, gehören. Zum Einsatz in partikelförmigen Mitteln sind derartige Schauminhibitoren vorzugsweise an granulare, wasserlösliche Trägersubstanzen gebunden, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 34 36 194, den europäischen Patentanmeldungen EP 262 588, EP 301 414, EP 309 931 oder der europäischen Patentschrift EP 150 386 beschrieben. Das erfindungsgemäß zu verwendende Cellulosederivat kann in die aus den genannten Dokumenten bekannten Teilchen eingearbeitet werden.

Bevorzugt ist ein zusätzliches Entschäumergemisch auf Paraffinbasis, das (a) 70 Gew.-% bis 95 Gew.-% eines Paraffinwachses beziehungsweise Paraffinwachsgemisches sowie (b) 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% eines von C₂₋₇-Diaminen und gesättigten C₁₂₋₂₂-Carbonsäuren abgeleiteten Bisamids enthält. Insbesondere bei Silikon- und Paraffin-Schaumregulatoren wurde gefunden, daß ihre Entschäumerwirkung durch den Einsatz der genannten Cellulosederivate noch verstärkt werden kann.

Das in dem gegebenenfalls vorhandenen zusätzlichen bevorzugten Entschäumergemisch enthaltene Paraffinwachs (Komponente a) stellt im allgemeinen ein komplexes Stoffgemisch ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise seinen Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in "The Analyst" 87 (1962), 420, beschrieben, und/oder seinen Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Wachs durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Paraffine mit weniger als 17 C-Atomen sind erfindungsgemäß nicht brauchbar, ihr Anteil im Paraffinwachsgemisch sollte daher so gering wie möglich sein und liegt vorzugsweise unterhalb der mit üblichen analytischen Methoden, zum Beispiel Gaschromatographie, signifikant meßbaren Grenze. Vorzugsweise werden Wachse verwendet, die im Bereich von 20 °C bis 70 °C erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können. Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt der Flüssiganteil bei 40 °C möglichst hoch, ohne bei dieser Temperatur schon 100 % zu betragen. Bevorzugte Paraffinwachsgemische weisen bei 40 °C einen Flüssiganteil von mindestens 50 Gew.-%, insbesondere von 55 Gew.-% bis 80 Gew.-%, und bei 60 °C einen Flüssiganteil von mindestens 90 Gew.-% auf. Dies hat zur Folge, daß die Paraffine bei Temperaturen bis hinunter zu mindestens 70 °C, vorzugsweise bis hinunter zu mindestens 60 °C fließfähig und pumpbar sind. Außerdem ist darauf zu achten, daß die Paraffine möglichst keine flüchtigen Anteile enthalten. Bevorzugte Paraffinwachse enthalten weniger als 1 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% bei 110 °C und Normaldruck verdampfbare Anteile. Erfindungsgemäß brauchbare Paraffinwachse können beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Lunaflex® der Firma Fuller sowie Deawax® der DEA Mineralöl AG bezogen werden.

Komponente (b) des genannten gegebenenfalls zusätzlichen Entschäumergemischs besteht aus Bisamiden, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkylendiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin

1,3-Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin, p-Phenylendiamin und Toluylendiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethylendiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bis-myristoyl-ethylendiamin, Bis-palmitoyl-ethylendiamin, Bis-stearoyl-ethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethylendiamins. Die Bisamide liegen vorzugsweise, wie in der europäischen Patentanmeldung EP 309 931 beschrieben, in feinverteilter Form vor und weisen insbesondere eine mittlere Korngröße von weniger als 50 µm auf. Vorzugsweise liegt die maximale Korngröße der Partikel unter 20 µm, wobei mindestens 50 %, insbesondere mindestens 75 % der Partikel kleiner als 10 µm sind. Diese Angaben hinsichtlich der Partikelgröße beziehen sich auf die bekannte Bestimmungsmethode mit dem "Coulter Counter".

Die Herstellung des genannten zusätzlichen Entschäumergemisches kann in der Weise erfolgen, daß man in eine Schmelze des Bestandteils (a) das feinteilige Bisamid (Komponente b) einträgt und durch intensives Vermischen darin homogenisiert. Die Schmelze sollte dazu eine Temperatur von mindestens 90 °C und höchstens 200 °C aufweisen. Vorzugsweise beträgt die Temperatur 100 ° bis 150 °C. Wesentlich für eine gute Wirksamkeit dieses zusätzlichen Entschäumers ist das Vorliegen einer stabilen Dispersion der Bisamid-Teilchen in der Paraffinmatrix, was durch eine der genannten Definition entsprechende Teilchengröße bewirkt werden kann. Zwecks Erzielung dieses Dispersionszustandes kann man ein Bisamid einsetzen und dispergieren, das von vornherein die entsprechende Teilchengröße aufweist, oder man verwendet ein grobteiligeres Ausgangsmaterial und unterwirft die Schmelze einer intensiven Rührbehandlung oder einer Mahlbehandlung mittels Kolloidmühlen, Zahnmühlen oder Kugelmühlen, bis die erwünschte Teilchengröße erreicht ist. Auch ein vollständiges Aufschmelzen der Bisamide in der Paraffinschmelze und anschließendes schnelles Abkühlen auf Temperaturen unterhalb des Erstarrungspunktes der Bisamide unter gleichzeitigem Homogenisieren der Schmelze kann zu einer entsprechend feinen Kornverteilung der Bisamide führen.

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittels kann in einfacher Weise durch Sprühtrocknen einer wäßrigen Zusammensetzung seiner Inhaltsstoffe oder durch Aufbringen des flüssigen beziehungsweise durch Erhitzen oder Auflösen

verflüssigten Cellulosedrivats, gegebenenfalls auch des vorstehend beschriebenen geschmolzenen zusätzlichen Entschäumergemisches, auf das körnige Trägermaterial erfolgen, beispielsweise durch sukzessives Zumischen, insbesondere als Spray, zu dem Trägerkorn. Das Trägerkorn, welches in üblicher Weise durch Sprühtrocknen einer wäßrigen Aufschlämmung der Trägersalze erzeugt werden kann, wird dabei durch Mischorgane oder durch Fluidisierung in Bewegung gehalten, um eine gleichmäßige Beladung des Trägermaterials zu gewährleisten. Die dafür verwendeten Sprühmischer können kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden. Ein teilchenförmiges erfindungsgemäßes Schaumregulierungsmittel besteht vorzugsweise aus Partikeln mit Korngrößen nicht über 2 mm, insbesondere von 0,1 mm bis 1,6 mm. Vorzugsweise enthält es nicht mehr als 20 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 5 Gew.-% Partikel mit einer Korngröße über 1,6 mm, und nicht mehr als 20 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 5 Gew.-% Partikel mit einer Korngröße unter 0,1 mm. Das teilchenförmige Schaumregulierungsmittel weist vorzugsweise ein Schüttgewicht im Bereich von 500 Gramm pro Liter bis 1000 Gramm pro Liter auf. Vorzugsweise wird es zur Herstellung von teilchenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet, wobei als weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Schaumregulierungsmittel ihre geringe Einsatzmenge bei guter Entschäumerleistung zu bemerken ist.

Waschmittel, die ein erfindungsgemäß zu verwendendes Cellulosederivat enthalten, können alle üblichen sonstigen Bestandteile derartiger Mittel enthalten. Vorzugsweise wird das Cellulosederivat in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% in Waschmittel eingearbeitet.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß das erfindungsgemäß verwendete Cellulosederivat die Wirkung bestimmter anderer Wasch- und Reinigungsmittelinhaltsstoffe positiv beeinflusst und daß umgekehrt die Wirkung des erfindungsgemäß verwendeten Cellulosederivats durch bestimmte andere Waschmittelinhaltsstoffe verstärkt wird. Diese Effekte treten insbesondere bei enzymatischen Wirkstoffen, insbesondere Proteasen und Lipasen, bei wasserunlöslichen anorganischen Buildern, bei wasserlöslichen anorganischen und organischen Buildern, insbesondere auf Basis oxidiertes Kohlenhydrate, bei Bleichmitteln auf Persauerstoffbasis, insbesondere bei Alkalipercarbonat, bei synthetischen Aniontensiden vom Sulfat- und Sulfonattyp und bei

Vergrauungsinhibitoren, beispielsweise anderen, insbesondere anionischen Celluloseethern wie Carboxymethylcellulose, auf, weshalb der Einsatz mindestens eines der genannten weiteren Inhaltsstoffes zusammen mit dem erfindungsgemäß zu verwendenden Cellulosederivat bevorzugt ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein solches Mittel nichtionisches Tensid, ausgewählt aus Fettalkylpolyglykosiden, Fettalkylpolyalkoxylaten, insbesondere -ethoxylaten und/oder -propoxylaten, Fettsäurepolyhydroxyamiden und/oder Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukten von Fettalkylaminen, vicinalen Diolen, Fettsäurealkylestern und/oder Fettsäureamiden sowie deren Mischungen, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%.

Eine weitere Ausführungsform derartiger Mittel umfaßt die Anwesenheit von synthetischem Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonattyp, insbesondere Fettalkylsulfat, Fettalkylethersulfat, Sulfofettsäureester und/oder Sulfofettsäuresalze, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%. Bevorzugt wird das Aniontensid aus den Alkyl- bzw. Alkenylsulfaten und/oder den Alkyl- bzw. Alkenylethersulfaten ausgewählt, in denen die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe 8 bis 22, insbesondere 12 bis 18 C-Atome besitzt.

Zu den in Frage kommenden nichtionischen Tensiden gehören die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate und/oder Propoxylate von gesättigten oder ein- bis mehrfach ungesättigten linearen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxylierungsgrad der Alkohole liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Alkoxylate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate, primärer Alkohole mit linearen, insbesondere Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Resten sowie deren Gemische. Außerdem sind entsprechende Alkoxylierungsprodukte von Alkylaminen, vicinalen Diolen und Carbonsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten

Alkoholen entsprechen, verwendbar. Darüberhinaus kommen die Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Insertionsprodukte von Fettsäurealkylestern, wie sie gemäß dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 angegebenen Verfahren hergestellt werden können, sowie Fettsäurepolyhydroxyamide, wie sie gemäß den Verfahren der US-amerikanischen Patentschriften US 1 985 424, US 2 016 962 und US 2 703 798 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 92/06984 hergestellt werden können, in Betracht. Zur Einarbeitung in die erfindungsgemäßen Mittel geeignete sogenannte Alkylpolyglykoside sind Verbindungen der allgemeinen Formel $(G)_n-OR^{12}$, in der R^{12} einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykoseeinheit und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten. Derartige Verbindungen und ihre Herstellung werden zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 92 355, EP 301 298, EP 357 969 und EP 362 671 oder der US-amerikanischen Patentschrift US 3 547 828 beschrieben. Bei der Glykosidkomponente $(G)_n$ handelt es sich um Oligo- oder Polymere aus natürlich vorkommenden Aldose- oder Ketose-Monomeren, zu denen insbesondere Glucose, Mannose, Fruktose, Galaktose, Talose, Gulose, Altrose, Allose, Idose, Ribose, Arabinose, Xylose und Lyxose gehören. Die aus derartigen glykosidisch verknüpften Monomeren bestehenden Oligomere werden außer durch die Art der in ihnen enthaltenen Zucker durch deren Anzahl, den sogenannten Oligomerisierungsgrad, charakterisiert. Der Oligomerisierungsgrad n nimmt als analytisch zu ermittelnde Größe im allgemeinen gebrochene Zahlenwerte an; er liegt bei Werten zwischen 1 und 10, bei den vorzugsweise eingesetzten Glykosiden unter einem Wert von 1,5, insbesondere zwischen 1,2 und 1,4. Bevorzugter Monomer-Baustein ist wegen der guten Verfügbarkeit Glucose. Der Alkyl- oder Alkenylteil R^{12} der Glykoside stammt bevorzugt ebenfalls aus leicht zugänglichen Derivaten nachwachsender Rohstoffe, insbesondere aus Fettalkoholen, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Glykoside eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die primären Alkohole mit linearen Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugte Alkylglykoside enthalten einen Kokosfettalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen R^{12} =Dodecyl und R^{12} =Tetradecyl.

Nichtionisches Tensid ist in Mitteln, welche ein erfindungsgemäß verwendetes Cellulosederivat enthalten, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten, wobei Mengen im oberen Teil dieses Bereiches eher in flüssigen Waschmitteln anzutreffen sind und teilchenförmige Waschmittel vorzugsweise eher geringere Mengen von bis zu 5 Gew.-% enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das nichtionische Tensid zumindest anteilig ein Alkoxylat, vorzugsweise ein Ethoxylat, eines verzweigt-kettigen Fettalkohols, wie Isotridecanol.

Die Mittel können stattdessen oder zusätzlich weitere Tenside, vorzugsweise synthetische Aniontenside des Sulfat- oder Sulfonat-Typs, wie beispielsweise Alkylbenzolsulfonate, in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 18 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Als für den Einsatz in derartigen Mitteln besonders geeignete synthetische Aniontenside sind die Alkyl- und/oder Alkenylsulfate mit 8 bis 22 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation tragen, zu nennen. Bevorzugt sind die Derivate der Fettalkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigt-kettiger Analoga, der sogenannten Oxoalkohole. Die Alkyl- und Alkenylsulfate können in bekannter Weise durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure, und anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden. Derartige Alkyl- und/oder Alkenylsulfate sind in den Mitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer auf Urethan-Basis enthalten, vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% enthalten.

Zu den einsetzbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören auch die sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, sogenannte Ethersulfate. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 2 bis 30, insbesondere 4 bis 10 Ethylenglykol-Gruppen pro Molekül. Zu den geeigneten Aniontensiden vom Sulfonat-Typ gehören die durch Umsetzung von Fettsäureestern mit Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisation erhältlichen α -Sulfoester, insbesondere die sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vor-

zugswise 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die durch formale Verseifung aus diesen hervorgehenden Sulfofettsäuren.

Als weitere fakultative tensidische Inhaltsstoffe kommen Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuregemischen, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifen geeignet sind. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 Gew.-% bis 100 Gew.-% aus gesättigten C₁₂-C₁₈-Fettsäureseifen und zu bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Vorzugsweise ist Seife in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Insbesondere in flüssigen Mitteln, welche ein erfindungsgemäß verwendetes Polymer enthalten, können jedoch auch höhere Seifenmengen von in der Regel bis zu 20 Gew.-% enthalten sein.

Gewünschtenfalls können die Mittel auch Betaine und/oder kationische Tenside enthalten, die - falls vorhanden - vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 7 Gew.-% eingesetzt werden. Unter diesen sind die Esterquats, das heißt quaternierte Ester aus Carbonsäure und Aminoalkohol, besonders bevorzugt. Dabei handelt es sich um bekannte Stoffe, die man nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten kann. In diesem Zusammenhang sei auf die internationale Patentanmeldung WO 91/01295 verwiesen, nach der man Triethanolamin in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Fettsäuren partiell verestert, Luft durchleitet und anschließend mit Dimethylsulfat oder Ethylenoxid quaterniert. Aus der deutschen Patentschrift DE 43 08 794 ist überdies ein Verfahren zur Herstellung fester Esterquats bekannt, bei dem man die Quaternierung von Triethanolaminestern in Gegenwart von geeigneten Dispergatoren, vorzugsweise Fettalkoholen, durchführt. Übersichten zu diesem Thema sind beispielsweise von R.Puchta et al. in *Tens.Surf.Det.*, 30, 186 (1993), M.Brock in *Tens.Surf.Det.* 30, 394 (1993), R.Lagerman et al. in *J.Am.Oil.Chem.Soc.*, 71, 97 (1994) sowie I.Shapiro in *Cosm.Toil.* 109, 77 (1994) erschienen.

In einer weiteren Ausführungsform enthält ein Mittel, welches ein erfindungsgemäß zu verwendendes Cellulosederivat enthält, wasserlöslichen und/ oder wasserunlöslichen Builder, insbesondere ausgewählt aus Alkalialumosilikat, kristallinem Alkalisilikat mit

Modul über 1, monomerem Polycarboxylat, polymerem Polycarboxylat und deren Mischungen, insbesondere in Mengen im Bereich von 2,5 Gew.-% bis 60 Gew.-%.

Ein Mittel, welche ein erfindungsgemäß zu verwendendes Cellulosederivat enthält, enthält vorzugsweise 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören insbesondere solche aus der Klasse der Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, sowie der polymeren (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 und 200000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 bis 100000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie 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 Carbonsäuren 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 Terpolymere 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 Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleat 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 Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in dem Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200000, vorzugsweise zwischen 200 und 50000 und insbesondere zwischen 3000 und 10000 auf. Sie können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Polycarbonsäuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

Derartige organische Buildersubstanzen sind vorzugsweise in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%

enthalten. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, Mitteln eingesetzt.

Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Alumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith NaA und gegebenenfalls NaX, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm. Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den Mitteln als Gerüststoffe 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. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portil® im Handel erhältlich. Solche mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:1,9 bis 1:2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Sie werden im Rahmen der Herstellung bevorzugt als Feststoff und nicht in Form einer Lösung zugegeben. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na₂Si_xO_{2x+1} · yH₂O 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. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. 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-Na-

triumdisilikate ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. δ -Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. 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, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 425 428 beschrieben, können in Mitteln, welche ein erfindungsgemäß verwendetes Cellulosederivat enthalten, eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder der europäischen Patentanmeldung EP 0 294 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform von Wasch- oder Reinigungsmitteln, welche ein erfindungsgemäß verwendetes Cellulosederivat enthalten, eingesetzt. Deren Gehalt an Alkalisilikaten beträgt vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% und insbesondere 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt der Gehalt an Alkalisilikat vorzugsweise 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, beträgt dann vorzugsweise 4:1 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

Zusätzlich zum genannten anorganischen Builder können weitere wasserlösliche oder wasserunlösliche anorganische Substanzen in den Mitteln, welche ein erfindungsgemäß zu verwendendes Cellulosederivat enthalten, eingesetzt werden. Geeignet sind in diesem Zusammenhang die Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate und Alkalisulfate sowie

deren Gemische. Derartiges zusätzliches anorganisches Material kann in Mengen bis zu 70 Gew.-% vorhanden sein.

Zusätzlich können die Mittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzyme, Enzymstabilisatoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Aminopolycarbonsäuren, Aminohydroxypolycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren und/oder Aminopolyphosphonsäuren, Farbfixierwirkstoffe, Farbübertragungsinhibitoren, beispielsweise Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylpyrrolidin-N-oxid, Lösungsmittel, und optische Aufheller, beispielsweise Stilbendisulfonsäurederivate. Vorzugsweise sind in Mitteln, welche eine erfindungsgemäß verwendete Kombination enthalten, bis zu 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% optische Aufheller, insbesondere Verbindungen aus der Klasse der substituierten 4,4'-Bis-(2,4,6-triamino-s-triazinyl)-stilben-2,2'-disulfonsäuren, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle, insbesondere Aminoalkylenphosphonsäuren und deren Salze, bis zu 3 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% Vergrauungsinhibitoren und bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Schauminhibitoren enthalten, wobei sich die genannten Gewichtsanteile jeweils auf gesamtes Mittel beziehen.

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

Gegebenenfalls anwesende Enzyme werden vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Protease, Amylase, Lipase, Cellulase, Hemicellulase, Oxidase, Peroxidase oder Mischungen aus diesen ausgewählt. In erster Linie kommt aus Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilzen, gewonnene Protease in Frage. Sie kann in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen werden, die zum Bei-

spiel in den deutschen Offenlegungsschriften DE 19 40 488, DE 20 44 161, DE 21 01 803 und DE 21 21 397, den US-amerikanischen Patentschriften US 3 623 957 und US 4 264 738, der europäischen Patentanmeldung EP 006 638 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 91/02792 beschrieben sind. Proteasen sind im Handel beispielsweise unter den Namen BLAP®, Savinase®, Esperase®, Maxatase®, Optimase®, Alcalase®, Durazym® oder Maxapem® erhältlich. Die einsetzbare Lipase kann aus *Humicola lanuginosa*, wie beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 258 068, EP 305 216 und EP 341 947 beschrieben, aus *Bacillus*-Arten, wie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 91/16422 oder der europäischen Patentanmeldung EP 384 717 beschrieben, aus *Pseudomonas*-Arten, wie beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 468 102, EP 385 401, EP 375 102, EP 334 462, EP 331 376, EP 330 641, EP 214 761, EP 218 272 oder EP 204 284 oder der internationalen Patentanmeldung WO 90/10695 beschrieben, aus *Fusarium*-Arten, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 130 064 beschrieben, aus *Rhizopus*-Arten, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 117 553 beschrieben, oder aus *Aspergillus*-Arten, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 167 309 beschrieben, gewonnen werden. Geeignete Lipasen sind beispielsweise unter den Namen Lipolase®, Lipozym®, Lipomax®, Lipex®, Amano®-Lipase, Toyo-Jozo®-Lipase, Meito®-Lipase und Diosynth®-Lipase im Handel erhältlich. Geeignete Amylasen sind beispielsweise unter den Namen Maxamyl®, Termamyl®, Duramyl® und Purafect® O_xAm handelsüblich. Die einsetzbare Cellulase kann ein aus Bakterien oder Pilzen gewinnbares Enzym sein, welches ein pH-Optimum vorzugsweise im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich von 6 bis 9,5 aufweist. Derartige Cellulasen sind beispielsweise aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 31 17 250, DE 32 07 825, DE 32 07 847, DE 33 22 950 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 265 832, EP 269 977, EP 270 974, EP 273 125 sowie EP 339 550 und den internationalen Patentanmeldungen WO 95/02675 und WO 97/14804 bekannt und unter den Namen Celluzyme®, Carezyme® und Ecostone® handelsüblich.

Zu den gegebenenfalls, insbesondere in flüssigen Mitteln vorhandenen üblichen Enzymstabilisatoren gehören Aminoalkohole, beispielsweise Mono-, Di-, Triethanol- und -propanolamin und deren Mischungen, niedere Carbonsäuren, wie beispielsweise aus den eu-

ropäischen Patentanmeldungen EP 376 705 und EP 378 261 bekannt, Borsäure beziehungsweise Alkaliborate, Borsäure-Carbonsäure-Kombinationen, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 451 921 bekannt, Borsäureester, wie beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 93/11215 oder der europäischen Patentanmeldung EP 511 456 bekannt, Boronsäurederivate, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 583 536 bekannt, Calciumsalze, beispielsweise die aus der europäischen Patentschrift EP 28 865 bekannte Ca-Ameisensäure-Kombination, Magnesiumsalze, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 378 262 bekannt, und/oder schwefelhaltige Reduktionsmittel, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 080 748 oder EP 080 223 bekannt.

Eine weitere Ausführungsform eines derartigen Mittels, welches ein erfindungsgemäß zu verwendendes Cellulosederivat enthält, enthält Bleichmittel auf Persauerstoffbasis, insbesondere in Mengen im Bereich von 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, sowie gegebenenfalls Bleichaktivator, insbesondere in Mengen im Bereich von 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%. Diese in Betracht kommenden Bleichmittel sind die in Waschmitteln in der Regel verwendeten Perverbindungen wie Wasserstoffperoxid, Perborat, das als Tetra- oder Monohydrat vorliegen kann, Percarbonat, Perpyrophosphat und Persilikat, die in der Regel als Alkalisalze, insbesondere als Natriumsalze, vorliegen. Derartige Bleichmittel sind in Waschmitteln, welche ein erfindungsgemäß verwendetes Cellulosederivat enthalten, vorzugsweise in Mengen bis zu 25 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, vorhanden, wobei insbesondere Percarbonat zum Einsatz kommt. Die fakultativ vorhandene Komponente der Bleichaktivatoren umfaßt die üblicherweise verwendeten N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-isononanoylphenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose, sowie kationische Nitrilderivate wie Trimethylammoniumacetonitril-Salze. Die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Perverbindungen bei der

Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen beziehungsweise granuliert worden sein, wobei mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetyl-ethylendiamin mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, wie es beispielsweise nach dem in der europäischen Patentschrift EP 37 026 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, wie es nach dem in der deutschen Patentschrift DD 255 884 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, und/oder nach den in den internationalen Patentanmeldungen WO 00/50553, WO 00/50556, WO 02/12425, WO 02/12426 oder WO 02/26927 beschriebenen Verfahren in Teilchenform konfektioniertes Trialkylammoniumacetonitril besonders bevorzugt ist. In Waschmitteln sind derartige Bleichaktivatoren vorzugsweise in Mengen bis zu 8 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel, in das erfindungsgemäß zu verwendendes Cellulosederivat eingearbeitet wird, teilchenförmig und enthält 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% anorganischen Builder, bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, 10 Gew.-% bis 25 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% Bleichmittel, insbesondere Alkalipercarbonat, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% Bleichaktivator und bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 25 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonat und/oder -hydrogencarbonat.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel, in das erfindungsgemäß zu verwendendes Cellulosederivat eingearbeitet wird, flüssig und enthält 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 12 Gew.-% bis 22,5 Gew.-% nichtionisches Tensid, 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2,5 Gew.-% bis 8 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 3 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere 4,5 Gew.-% bis 12,5 Gew.-% Seife, 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 4 Gew.-% organischen Builder, insbesondere Polycarboxylat wie Citrat, bis zu 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle, wie Phosphonat, und gegebenenfalls Enzym, Enzymstabilisator, Farb- und/oder Duftstoff sowie Wasser und/oder wassermischbares Lösungsmittel.

Patentansprüche

1. Verwendung von Cellulosederivaten, die erhältlich sind durch Alkylierung und Hydroxyalkylierung von Cellulose, zur Verminderung des Schäumens von Wasch- oder Reinigungsmitteln bei deren Anwendung in wäßrigen Wasch- oder Reinigungslösungen.
2. Verwendung von Cellulosederivaten, die erhältlich sind durch Alkylierung und Hydroxyalkylierung von Cellulose, als Schauminhibitoren bei der maschinellen Wäsche von Textilien.
3. Verwendung von Cellulosederivaten, die erhältlich sind durch Alkylierung und Hydroxyalkylierung von Cellulose, zur Reduktion des Schaumes in den Spülgängen beim maschinellen Waschen von Textilien.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Cellulosederivat mit C₁- bis C₁₀-Gruppen, insbesondere C₁- bis C₃-Gruppen alkyliert ist und zusätzlich C₂- bis C₁₀-Hydroxyalkylgruppen, insbesondere C₂- bis C₃-Hydroxyalkylgruppen, trägt.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß im Cellulosederivat gemittelt 0,5 bis 2,5, insbesondere 1 bis 2 Alkylgruppen und 0,02 bis 0,5, insbesondere 0,05 bis 0,3 Hydroxyalkylgruppen pro Anhydroglykosemonomereinheit enthalten sind.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Molmasse des Cellulosederivats im Bereich von 10 000 D bis 150 000 D liegt.
7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Molmasse des Cellulosederivats im Bereich von von 40 000 D bis 120 000 D, insbesondere von 80 000 D bis 110 000 D liegt.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Cellulosederivat als Bestandteil eines Waschmittels einsetzt, welches neben dem Cellulosederivat mindestens einen weiteren Inhaltsstoff, ausgewählt aus enzymatischen Wirkstoffen, insbesondere Proteasen und Lipasen, wasserunlöslichen anorganischen Buildern, wasserlöslichen anorganischen und organischen Buildern, insbesondere auf Basis oxidiertes Kohlenhydrate, Bleichmitteln auf Persauerstoffbasis, insbesondere Alkalipercarbonat, nichtionischen Tensiden, insbesondere Alkoxylaten langkettiger Alkohole, synthetischen Aniontensiden vom Sulfat- und Sulfonattyp, und Vergrauungsinhibitoren, insbesondere anionischen Celluloseethern, enthält.

9. Körniges, rieselfähiges Schaumregulierungsmittel, enthaltend 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Cellulosederivat, das erhältlich ist durch Alkylierung und Hydroxyalkylierung von Cellulose, adsorbiert an 70 Gew.-% bis 99,5 Gew.-% eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren, anorganischen und/oder organischen Trägermaterials.