

(19)



(11)

EP 3 083 918 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.09.2017 Patentblatt 2017/37

(51) Int Cl.:
C11D 3/00 (2006.01) **C11D 3/37** (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14811846.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2014/077129

(22) Anmeldetag: **10.12.2014**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2015/091123 (25.06.2015 Gazette 2015/25)

(54) SILOXANGRUPPEN-HALTIGE COPOLYMERE ALS SCHMUTZABLÖSEVERMÖGENDE WIRKSTOFFE

COPOLYMERS CONTAINING SILOXANE GROUPS AS SOIL-RELEASING AGENTS

COPOLYMÈRES COMPRENANT DES GROUPES SILOXANE, UTILISÉS COMME AGENTS ANTISALISSURES

(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: **16.12.2013 DE 102013226005**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.10.2016 Patentblatt 2016/43

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

(72) Erfinder:
• **LUNEAU, Benoît**
40885 Ratingen (DE)

- **JANSSEN, Frank**
51103 Köln (DE)
- **KRUPPA, Carolin**
40724 Hilden (DE)
- **UMBREIT, Christian**
41466 Neuss (DE)
- **JUNKES, Christa**
40595 Düsseldorf (DE)
- **JUNTERMANN, Stefanie**
40589 Düsseldorf (DE)
- **MANDIKOS, Sofia**
40599 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 455 587 EP-A1- 1 092 757
WO-A1-00/24856 US-A1- 2006 154 840

EP 3 083 918 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 bestimmter schmutzablösevermögender polymerer Wirkstoffe zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien, Waschmittel, welche derartige schmutzablösevermögende Wirkstoffe enthalten, sowie die Verwendung derartiger schmutzablösevermögender Wirkstoffe zur Ausbildung einer Schutzschicht auf textilen Flächegebilden.

[0002] Waschmittel enthalten neben den für den Waschprozess unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschhilfsstoffe zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Farbübertragungsinhibitoren umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welche der Wäschefaser schmutzabstoßende Eigenschaften verleihen und die, falls während des Waschvorgangs anwesend, das Schmutzablösevermögen der übrigen Waschmittelbestandteile unterstützen. Derartige schmutzablösevermögende Substanzen werden oft als "Soil-Release"-Wirkstoffe oder wegen ihres Vermögens, die behandelte Oberfläche, zum Beispiel der Faser, schmutzabstoßend auszurüsten, als "Soil-Repellents" bezeichnet. So ist beispielsweise aus dem US-amerikanischen Patent US 4 136 038 die schmutzablösevermögende Wirkung von Methylcellulose bekannt. Die europäische Patentanmeldung EP 0 213 729 offenbart die verringerte Redeposition bei Einsatz von Waschmitteln, die eine Kombination von Seife und nichtionischem Tensid mit Alkyl-Hydroxyalkyl-Cellulose enthalten. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 213 730 sind Textilbehandlungsmittel bekannt, die kationische Tenside und nichtionische Celluloseether mit HLB-Werten von 3,1 bis 3,8 enthalten. Die US-amerikanische Patentschrift US 4 000 093 offenbart Waschmittel, die 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-% Alkyl-Cellulose, Hydroxyalkyl-Cellulose oder Alkyl-Hydroxyalkyl-Cellulose sowie 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% Tensid enthalten, wobei die Tensidkomponente im Wesentlichen aus C₁₀- bis C₁₃-Alkylsulfat besteht und bis zu 5 Gew.-% C₁₄-Alkylsulfat und weniger als 5 Gew.-% Alkylsulfat mit Alkylresten von C₁₅ und höher aufweist.

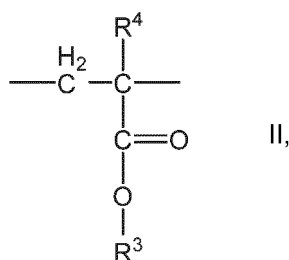
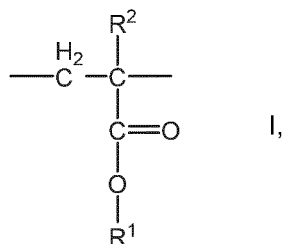
[0003] Wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit zu Polyesterfasern bei Textilien aus diesem Material besonders wirksame schmutzablösevermögende Wirkstoffe sind Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten wie Terephthalsäure oder Sulfoisophthalsäure, Alkylenglykoleinheiten wie Ethylenglykol oder Propylenglykol und Polyalkylenglykoleinheiten wie Polyethylenglykol enthalten. Schmutzablösevermögende Copolyester der genannten Art wie auch ihr Einsatz in Waschmitteln sind seit langer Zeit bekannt.

[0004] Die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere weisen den Nachteil auf, dass sie insbesondere bei Textilien, die nicht oder zumindest nicht zum überwiegenden Teil aus Polyester bestehen, keine oder nur unzureichende Wirksamkeit besitzen. Ein großer Teil der heutigen Textilien besteht aber aus Baumwolle oder Baumwoll-Polyester-Mischgeweben, so dass ein Bedarf nach bei fettigen Anschmutzungen auf insbesondere derartigen Textilien besser wirksamen schmutzablösevermögenden Wirkstoffen besteht.

[0005] Aus ACS Appl. Mater. Interfaces, 2011, 3, 2179-2183 ist bekannt, dass man durch Aufsprühen von Lösungen von poly(SiMA-co-MMA) auf Substrate superhydrophobe Oberflächen erzeugen kann.

[0006] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die oben angesprochene Aufgabe durch die Verwendung von bestimmten siloxangruppen-haltigen Polymeren gelöst werden kann.

[0007] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Copolymeren mit dem Monomerbaustein der allgemeinen Formel I und dem Monomerbaustein der allgemeinen Formel II,



in denen

R^1 für $-(CH_2)_nSi(OSi(CH_3)_3)_m(OH)_p(R_5)_q$,

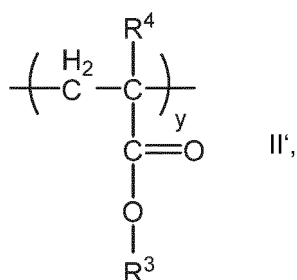
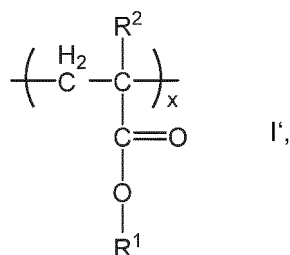
R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen,

R^5 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen,

n für eine Zahl von 1 bis 3, und

m , p und q unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 3, wobei die Summe $m+p+q = 3$ beträgt, stehen, zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien.

[0008] Die genannten Copolymere sind durch radikalische Polymerisation ethylenisch ungesättigter Vorläuferverbindungen der Monomerbausteine der allgemeinen Formeln I und II zugänglich. Sie können die beiden Monomerbausteine der allgemeinen Formeln I und II in statistischer Verteilung enthalten, oder sie weisen aus den Monomerbausteinen I oder II zusammengesetzte Blöcke I' und II' auf,



in denen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die vorgenannte Bedeutung aufweisen und x und y unabhängig voneinander für Zahlen von 1 bis 2000 stehen.

[0009] Die siloxangruppen-haltigen Copolymere können neben den Monomerbausteinen I und II gewünschtenfalls weitere aus ethylenisch ungesättigten Verbindungen stammende Monomerbausteine aufweisen. Bevorzugt bestehen sie - von aus üblichen Radikalkettenstarter- und -abbruchverbindungen stammenden Anteilen abgesehen - nur aus den Monomerbausteinen I und II.

[0010] In bevorzugten Copolymeren liegt das Molverhältnis von Monomerbaustein I zu Monomerbaustein II im Bereich von 10:1 bis 1:10, insbesondere von 3:1 bis 1:3 und besonders bevorzugt bei 1:1. Das mittlere Molgewicht (hier und im Folgenden: Zahlenmittel) liegt vorzugsweise im Bereich von 1000 g/mol bis 5000 000 g/mol, insbesondere von 2000 g/mol bis 500 000 g/mol.

[0011] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung derartiger siloxangruppen-haltiger Copolymere zur Ausbildung einer Schutzschicht auf textilen Flächengebilden.

[0012] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Waschen von Textilien, bei dem ein Waschmittel und ein schmutzablösevermögender Wirkstoff in Form des genannten siloxangruppen-haltigen Copolymers zum Einsatz kommen. Diese Verfahren können manuell oder gegebenenfalls mit Hilfe einer üblichen Haushaltswaschmaschine ausgeführt werden. Dabei ist es möglich, das Waschmittel und den schmutzablösevermögenden Wirkstoff gleichzeitig oder nacheinander anzuwenden. Die gleichzeitige Anwendung lässt sich besonders vorteilhaft durch den Einsatz eines Waschmittels, welches den schmutzablösevermögenden Wirkstoff enthält, durchführen.

[0013] Besonders ausgeprägt ist der Effekt des erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoffs bei mehrfacher Anwendung, das heißt insbesondere zur Entfernung von Anschmutzungen von Textilien, die bereits bei Anwesenheit des Wirkstoffs gewaschen und/oder nachbehandelt worden waren, bevor sie mit der Anschmutzung versehen wurden. Im Zusammenhang mit der Nachbehandlung ist darauf hinzuweisen, dass sich der bezeichnete positive Aspekt auch durch ein Waschverfahren realisieren lässt, bei dem das Textil nach dem eigentlichen Waschvorgang, der mit Hilfe eines Waschmittels, welches einen genannten Wirkstoff enthalten kann, aber in diesem Fall auch frei von diesem sein kann, ausgeführt wird, mit einem Nachbehandlungsmittel, beispielsweise im Rahmen eines Weichspülschrittes, welches einen

erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthält, in Kontakt gebracht wird. Auch bei dieser Vorgehensweise tritt beim nächsten Waschvorgang, auch wenn gewünschtenfalls abermals ein Waschmittel ohne einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff verwendet wird, der waschleistungsverstärkende Effekt der erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoffe auf. Dieser ist deutlich höher als einer sich bei Einsatz eines herkömmlichen SRP-Wirkstoffs ergebender. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform erfolgt hierbei die Zugabe des erfindungswesentlichen Wirkstoffs im Weichspülgang der Textilwäsche.

[0014] Der erfindungsgemäß verwendete Wirkstoff führt zu einer signifikant besseren Ablösung von insbesondere Fett- und Kosmetik-Anschmutzungen auf Textilien, insbesondere solchen aus Baumwolle beziehungsweise baumwollhaltigem Gewebe, als dies bei Verwendung bisher für diesen Zweck bekannter Verbindungen der Fall ist. Alternativ können bei gleichbleibendem Fettablösevermögen bedeutende Mengen an Tensiden eingespart werden.

[0015] Die erfindungsgemäße Verwendung kann im Rahmen eines Waschprozesses derart erfolgen, dass man den schmutzablösevermögenden Wirkstoff einer waschmittelmittelhaltigen Flotte zusetzt oder vorzugsweise den Wirkstoff als Bestandteil eines Waschmittels in die Flotte einbringt, die den zu reinigenden Gegenstand enthält oder die mit diesem in Kontakt gebracht wird. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Waschmittel, welches das genannte siloxangruppen-haltige Copolymer enthält.

[0016] Die erfindungsgemäße Verwendung im Rahmen eines Wäschenachbehandlungsverfahrens kann entsprechend derart erfolgen, dass man den schmutzablösevermögenden Wirkstoff der Spülflotte separat zusetzt, die nach dem unter Anwendung eines insbesondere bleichmittelhaltigen Waschmittels erfolgten Waschgang zum Einsatz kommt, oder es als Bestandteil des Wäschenachbehandlungsmittels, insbesondere eines Weichspülmittels, einbringt. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Wäschenachbehandlungsmittel, insbesondere ein Weichspülmittel, das das genannte siloxangruppen-haltige Copolymer enthält. Bei diesem Aspekt der Erfindung kann das vor dem Wäschenachbehandlungsmittel um Einsatz kommende Waschmittel ebenfalls einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthalten, kann jedoch auch frei von diesem sein.

[0017] Der Waschvorgang erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 15 °C bis 60 °C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 20 °C bis 40 °C. Der Waschvorgang erfolgt weiterhin vorzugsweise bei einem pH-Wert von 6 bis 11, besonders bevorzugt bei einem pH-Wert von 7,5 bis 9,5.

[0018] Mittel, die einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff in Form des siloxangruppen-haltigen Copolymers enthalten oder mit diesem zusammen verwendet beziehungsweise in erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, können alle üblichen sonstigen Bestandteile derartiger Mittel enthalten, die nicht in unerwünschter Weise mit dem erfindungswesentlichen Wirkstoff wechselwirken, insbesondere Tensid. Vorzugsweise wird der oben definierte Wirkstoff in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 Gew.-% bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-%, eingesetzt, wobei sich diese und die folgenden Mengenangaben auf das gesamte Mittel beziehen, wenn nicht anders angegeben.

[0019] Überraschenderweise wurde gefunden, dass der erfindungsgemäß verwendete Wirkstoff die Wirkung bestimmter anderer Waschmittelinhaltsstoffe positiv beeinflusst und dass umgekehrt die Wirkung des Soil-release Wirkstoffs durch bestimmte andere Waschmittelinhaltsstoffe noch zusätzlich verstärkt wird. Diese Effekte treten insbesondere bei Bleichmitteln, bei enzymatischen Wirkstoffen, insbesondere Proteasen und Lipasen, bei wasserlöslichen anorganischen und/oder organischen Buildern, insbesondere auf Basis oxidierte Kohlenhydrate oder polymeren Polycarboxylaten, bei synthetischen Aniontensiden vom Sulfat- und Sulfonattyp, und bei Farbübertragungsinhibitoren, beispielsweise Vinylpyrrolidon-, Vinylpyridin- oder Vinylimidazol-Polymeren oder -Copolymeren oder entsprechenden Polybetainen, auf, weshalb der Einsatz mindestens eines der genannten weiteren Inhaltsstoffe zusammen mit erfindungsgemäß zu verwendendem Wirkstoff bevorzugt ist.

[0020] Ein Mittel, welches einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthält oder mit diesem zusammen verwendet wird beziehungsweise im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommt, enthält vorzugsweise 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.-%, kann jedoch in einer anderen bevorzugten Ausführungsform auch frei von Bleichmittel und Bleichaktivator sein. Die in Betracht kommenden Bleichmittel sind vorzugsweise die in Waschmitteln in der Regel verwendeten Persauerstoffverbindungen wie Percarbonsäuren, beispielsweise Dodecandipärsäure oder Phthaloylaminoperoxycapronsäure, Wasserstoffperoxid, Alkaliperborat, 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 einen erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff 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 Tetraacetyl-ethyldiamin, acylierte Glykolerile, insbesondere Tetraacetyl-glykoleril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natriumisononanoyl-phenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbe-

sondere 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 gewichtsmittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, und/oder 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.

[0021] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäßes, erfindungsgemäß verwendetes oder im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetztes 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.-%.

[0022] Eine weitere Ausführungsform derartiger Mittel umfasst die Anwesenheit von synthetischem Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonattyp, insbesondere Fettalkylsulfat, Fettalkylethersulfat, Sulfofettsäureester und/oder Sulfofettsäuredisalze, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%. Bevorzugt wird das Aniontensid aus den Alkyl- bzw. Alkenylsulfaten und/oder der Alkyl- bzw. Alkenylethersulfaten ausgewählt, in denen die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe 8 bis 22, insbesondere 12 bis 18 C-Atome besitzt. Bei diesen handelt es sich üblicherweise nicht um Einzelsubstanzen, sondern um Schnitte oder Mischungen. Darunter sind solche bevorzugt, deren Anteil an Verbindungen mit länger-kettigen Resten im Bereich von 16 bis 18 C-Atomen über 20 Gew.-% beträgt.

[0023] 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. Darüber hinaus kommen die Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Insertionsprodukte von Fettsäurealkylestern sowie Fettsäurepolyhydroxyamide 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. 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.

[0024] Nichtionisches Tensid ist in Mitteln, welche einen erfindungsgemäß verwendeten Soil-release Wirkstoff enthalten, erfindungsgemäß verwendet oder im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, 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.

[0025] 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. 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, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die durch formale Verseifung aus diesen hervorgehenden Sulfofettsäuren.

[0026] 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.

[0027] 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 unten diskutierten Esterquats besonders bevorzugt.

[0028] In einer weiteren Ausführungsform enthält das Mittel 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.-%.

[0029] Das Mittel 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, 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 g/mol und 200000 g/mol, die der Copolymeren zwischen 2000 g/mol und 200000 g/mol, vorzugsweise 50000 g/mol bis 120000 g/mol, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 g/mol bis 100000 g/mol 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 weisen im Allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 g/mol und 200000 g/mol, vorzugsweise zwischen 3000 g/mol und 10000 g/mol 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.

[0030] 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.

[0031] 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 Teils Substitute 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. 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. 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·yH₂O) 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 Mitteln, welche einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthalten, eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform von Waschmitteln, welche einen erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff 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.

[0032] Zusätzlich zum genannten anorganischen Builder können weitere wasserlösliche oder wasserunlösliche anorganische Substanzen in den Mitteln, welche einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthalten, mit diesem zusammen verwendet beziehungsweise in erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, enthalten sein. Geeignet sind in diesem Zusammenhang die Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonate und Alkalisulfate sowie deren Gemische. Derartiges zusätzliches anorganisches Material kann in Mengen bis zu 70 Gew.-% vorhanden sein.

[0033] Zusätzlich können die Mittel weitere in Waschmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzyme, Enzymstabilisatoren, Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Aminopolycarbonsäuren, Amino-hydroxypolycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren und/oder Aminopolyphosphonsäuren, Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, Lösungsmittel und optische Aufheller, beispielsweise Stilbendisulfonsäurederivate. Vorzugsweise sind in Mitteln, welche einen erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff 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 und bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Schauminhibitoren enthalten, wobei sich die genannten Gewichtsanteile jeweils auf gesamtes Mittel beziehen.

[0034] Lösungsmittel, die insbesondere bei flüssigen Mitteln eingesetzt werden können, 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 Wirkstoffe in der Regel gelöst oder in suspensierter Form vor.

[0035] 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. Proteasen sind im Handel beispielsweise unter den Namen BLAP®, Savinase®, Esperase®, Maxatase®, Optimase®, Alcalase®, Durazym® oder Maxapem® erhältlich. Die einsetzbare Lipase kann beispielsweise aus Humicola lanuginosa, aus Bacillus-Arten, aus Pseudomonas-Arten, aus Fusarium-Arten, aus Rhizopus-Arten oder aus Aspergillus-Arten gewonnen werden. Geeignete Lipasen sind beispielsweise unter den Namen Lipolase®, Lipozym®, Lipomax®, Lipex®, Amano®-Lipase, Toyo-Jozo®-Lipase, Meito®-Lipase und Dio-synth®-Lipase im Handel erhältlich. Geeignete Amylasen sind beispielsweise unter den Namen Maxamyl®, Termamyl®, Duramyl® und Purafect® OxAm 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 unter den Namen Celluzyme®, Carezyme® und Ecostone® handelsüblich.

[0036] Zu den gegebenenfalls, insbesondere in flüssigen Mitteln vorhandenen üblichen Enzymstabilisatoren gehören Aminoalkohole, beispielsweise Mono-, Di-, Triethanol- und -propanolamin und deren Mischungen, niedere Carbonsäuren, Borsäure beziehungsweise Alkaliborate, Borsäure-Carbonsäure-Kombinationen, Borsäureester, Boronsäurederivate, Calciumsalze, beispielsweise Ca-Ameisensäure-Kombination, Magnesiumsalze, und/oder schwefelhaltige Reduktionsmittel.

[0037] Zu den geeigneten Schauminhibitoren gehören langkettige Seifen, insbesondere Behenseife, Fettsäureamide, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse, Organopolysiloxane und deren Gemische, die darüberhinaus mikrofeine, gegebenenfalls silanierte oder anderweitig hydrophobierte Kieselsäure enthalten können. Zum Einsatz in partikelförmigen Mitteln sind derartige Schauminhibitoren vorzugsweise an granulare, wasserlösliche Trägersubstanzen gebunden.

[0038] In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel, in das erfindungsgemäß zu verwendender Wirkstoff eingearbeitet wird, teilchenförmig und enthält bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% Bleichmittel, insbesondere Alkalipercarbonat, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% Bleichaktivator, 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 und bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 25 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonat und/oder -hydrogencarbonat.

[0039] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel, in das erfindungsgemäß zu verwendender Wirkstoff eingearbeitet wird, flüssig und enthält 1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 3 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 10 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 neben gegebenenfalls enthaltenem Enzym, Enzymstabilisator, Farb- und/oder Duftstoff Wasser und/oder wassermischbares Lösungsmittel.

[0040] Möglich ist auch die Verwendung einer Kombination aus einem erfindungswesentlichen schmutzablösevermögenden Wirkstoff mit einem schmutzablösevermögenden Polymer aus einer Dicarbonsäure und einem gegebenenfalls polymeren Diol zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien. Auch im Rahmen erfindungsgemäßer Mittel und des erfindungsgemäßen Verfahrens sind solche Kombinationen mit einem insbesondere polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymer möglich.

[0041] Zu den bekanntlich polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymeren, die zusätzlich zu den erfindungswesentlichen Wirkstoffen eingesetzt werden können, gehören Copolyester aus Dicarbonsäuren, beispielsweise Adipinsäure, Phthalsäure oder Terephthalsäure, Diolen, beispielsweise Ethylenglykol oder Propylenglykol, und Polydiolen, beispielsweise Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol. Zu den bevorzugt eingesetzten schmutzablösevermögenden Polyestern gehören solche Verbindungen, die formal durch Veresterung zweier Monomerteile zugänglich sind, wobei das erste Monomer eine Dicarbonsäure HOOC-Ph-COOH und das zweite Monomer ein Diol $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$, das auch als polymeres Diol $\text{H-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{OH}$ vorliegen kann, ist. Darin bedeutet Ph einen o-, m- oder p-Phenylrest, der 1 bis 4 Substituenten, ausgewählt aus Alkylresten mit 1 bis 22 C-Atomen, Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen und deren Mischungen, tragen kann, R^{11} Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen und deren Mischungen, a eine Zahl von 2 bis 6 und b eine Zahl von 1 bis 300. Vorzugsweise liegen in den aus diesen erhältlichen Polyestern sowohl Monomerdiolineinheiten $\text{-O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{O-}$ als auch Polymerdiolineinheiten $\text{-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{O-}$ vor. Das molare Verhältnis von Monomerdiolineinheiten zu Polymerdiolineinheiten beträgt vorzugsweise 100:1 bis 1:100, insbesondere 10:1 bis 1:10. In den Polymerdiolineinheiten liegt der Polymerisationsgrad b vorzugsweise im Bereich von 4 bis 200, insbesondere von 12 bis 140. Das Molekulargewicht beziehungsweise das mittlere Molekulargewicht oder das Maximum der Molekulargewichtsverteilung bevorzugter schmutzablösevermögender Polyester liegt im Bereich von 250 g/mol bis 100

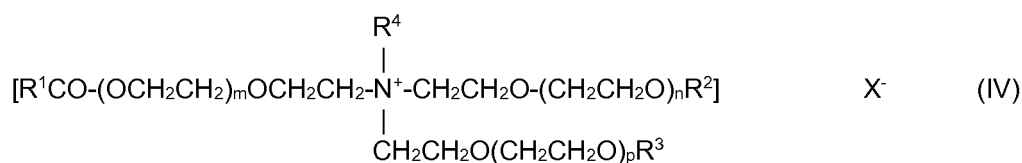
000 g/mol, insbesondere von 500 g/mol bis 50 000 g/mol. Die dem Rest Ph zugrundeliegende Säure wird vorzugsweise aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Trimellithsäure, Mellithsäure, den Isomeren der Sulfophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und Sulfoterephthalsäure sowie deren Gemischen ausgewählt. Sofern deren Säuregruppen nicht Teil der Esterbindungen im Polymer sind, liegen sie vorzugsweise in Salzform, insbesondere als Alkali- oder Ammoniumsalz vor. Unter diesen sind die Natrium- und Kaliumsalze besonders bevorzugt. Gewünschtenfalls können statt des Monomers HOOC-Ph-COOH geringe Anteile, insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% bezogen auf den Anteil an Ph mit der oben gegebenen Bedeutung, anderer Säuren, die mindestens zwei Carboxylgruppen aufweisen, im schmutzablösevermögenden Polyester enthalten sein. Zu diesen gehören beispielsweise Alkyl- und Alkenylendicarbonsäuren wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure. Zu den bevorzugten Diolen HO-(CHR¹¹)_aOH gehören solche, in denen R¹¹ Wasserstoff und a eine Zahl von 2 bis 6 ist, und solche, in denen a den Wert 2 aufweist und R¹¹ unter Wasserstoff und den Alkylresten mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 3 C-Atomen ausgewählt wird. Unter den letztgenannten Diolen sind solche der Formel HO-CH₂-CHR¹¹-OH, in der R¹¹ die obengenannte Bedeutung besitzt, besonders bevorzugt. Beispiele für Diolkomponenten sind Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Decandiol, 1,2-Dodecandiol und Neopentylglykol. Besonders bevorzugt unter den polymeren Diolen ist Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse im Bereich von 1000 g/mol bis 6000 g/mol.

[0042] Gewünschtenfalls können diese wie oben beschrieben zusammengesetzten Polyester auch endgruppenverschlossen sein, wobei als Endgruppen Alkylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen und Ester von Monocarbonsäuren in Frage kommen. Den über Esterbindungen gebundenen Endgruppen können Alkyl-, Alkenyl- und Arylmonocarbonsäuren mit 5 bis 32 C-Atomen, insbesondere 5 bis 18 C-Atomen, zugrunde liegen. Zu diesen gehören Valeriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Undecensäure, Laurinsäure, Lauroleinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Myristoleinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Petroselinsäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolaidinsäure, Linolensäure, Eläostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Behensäure, Erucasäure, Brassidinsäure, Clupanodonsäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, Benzoessäure, die 1 bis 5 Substituenten mit insgesamt bis zu 25 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen tragen kann, beispielsweise tert.-Butylbenzoessäure. Den Endgruppen können auch Hydroxymonocarbonsäuren mit 5 bis 22 C-Atomen zugrunde liegen, zu denen beispielsweise Hydroxyvaleriansäure, Hydroxycapronsäure, Ricinolsäure, deren Hydrierungsprodukt Hydroxystearinsäure sowie o-, und p-Hydroxybenzoessäure gehören. Die Hydroxymonocarbonsäuren können ihrerseits über ihre Hydroxylgruppe und ihre Carboxylgruppe miteinander verbunden sein und damit mehrfach in einer Endgruppe vorliegen. Vorzugsweise liegt die Anzahl der Hydroxymonocarbonsäureeinheiten pro Endgruppe, das heißt ihr Oligomerisierungsgrad, im Bereich von 1 bis 50, insbesondere von 1 bis 10. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, in Kombination mit einem erfindungswesentlichen Wirkstoff verwendet.

[0043] Die polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymere sind vorzugsweise wasserlöslich, wobei unter dem Begriff "wasserlöslich" eine Löslichkeit von mindestens 0,01 g, vorzugsweise mindestens 0,1 g des Polymers pro Liter Wasser bei Raumtemperatur und pH 8 verstanden werden soll. Bevorzugt eingesetzte Polymere weisen unter diesen Bedingungen jedoch eine Löslichkeit von mindestens 1 g pro Liter, insbesondere mindestens 10 g pro Liter auf.

[0044] Bevorzugte Wäschennachbehandlungsmittel, die einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthalten, weisen als wäscheweichmachenden Wirkstoff ein sogenanntes Esterquat auf, das heißt einen quaternierten Ester aus Carbonsäure und Aminoalkohol. Dabei handelt es sich um bekannte Stoffe, die man nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten kann, beispielsweise indem man Triethanolamin in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Fettsäuren partiell verestert, Luft durchleitet und anschließend mit Dimethylsulfat oder Ethylenoxid quaterniert. Auch die Herstellung fester Esterquats ist bekannt, bei der man die Quaternierung von Triethanolaminestern in Gegenwart von geeigneten Dispergatoren, vorzugsweise Fettalkoholen, durchführt.

[0045] In den Mitteln bevorzugte Esterquats sind quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze, die der Formel (IV) folgen,

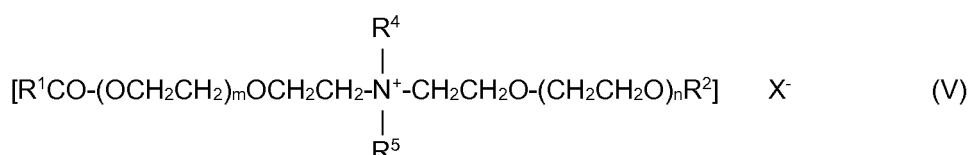


in der R¹CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R¹CO, R⁴ für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine (CH₂CH₂O)_qH-Gruppe m, n und p in Summe für

0 oder Zahlen von 1 bis 12, q für Zahlen von 1 bis 12 und X für ein ladungsausgleichendes Anion wie Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

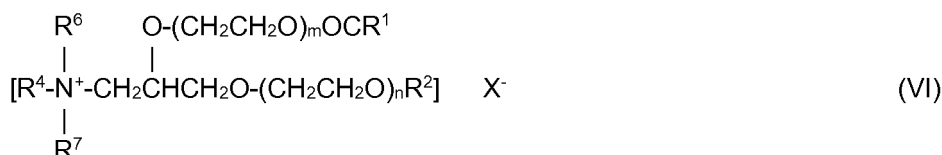
[0046] Typische Beispiele für Esterquats, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, sind Produkte auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallen. Vorzugsweise werden technische C_{12/18}-Kosfettsäuren und insbesondere teilgehärtete C_{16/18}-Talg- beziehungsweise Palmfettsäuren sowie elaidinsäure-reiche C_{16/18}-Fettsäureschnitte eingesetzt. Zur Herstellung der quaternierten Ester können die Fettsäuren und das Triethanolamin in der Regel im molaren Verhältnis von 1,1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Esterquats hat sich ein Einsatzverhältnis von 1,2 : 1 bis 2,2 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1,9 : 1 als besonders vorteilhaft erwiesen. Die bevorzugt eingesetzten Esterquats stellen technische Mischungen von Mono-, Di- und Triestern mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 1,5 bis 1,9 dar und leiten sich von technischer C_{16/18}-Talg- bzw. Palmfettsäure (Iodzahl 0 bis 40) ab. Quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (IV), in der R¹CO für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, R² für R¹CO, R³ für Wasserstoff, R⁴ für eine Methylgruppe, m, n und p für 0 und X für Methylsulfat steht, haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen.

[0047] Neben den quaternierten Carbonsäuretriethanolaminestersalzen kommen als Esterquats auch quaternierte Estersalze von Carbonsäuren mit Diethanolalkylaminen der Formel (V) in Betracht,



in der R¹CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff oder R¹CO, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für ein ladungsausgleichendes Anion wie Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

[0048] Als weitere Gruppe geeigneter Esterquats sind schließlich die quaternierten Estersalze von Carbonsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen der Formel (VI) zu nennen,



in der R¹CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff oder R¹CO, R⁴, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für ein ladungsausgleichendes Anion wie Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

[0049] Hinsichtlich der Auswahl der bevorzugten Fettsäuren und des optimalen Veresterungsgrades gelten die für (IV) genannten beispielhaften Angaben sinngemäß auch für die Esterquats der Formeln (V) und (VI). Üblicherweise gelangen die Esterquats in Form 50 bis 90 gewichtsprozentiger alkoholischer Lösungen in den Handel, die auch problemlos mit Wasser verdünnt werden können, wobei Ethanol, Propanol und Isopropanol die üblichen alkoholischen Lösungsmittel sind.

[0050] Esterquats werden vorzugsweise in Mengen von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Wäschennachbehandlungsmittel, verwendet. Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäß verwendeten Wäschennachbehandlungsmittel zusätzlich oben aufgeführte Waschmittelinhaltsstoffe enthalten, sofern sie nicht in unzumutbarer Weise negativ mit dem Esterquat wechselwirken. Bevorzugt handelt es sich um ein flüssiges, wasserhaltiges Mittel.

Beispiele

Beispiel 1: Polymersynthese

a) Polymer P1

[0051] 4,05 g Methylmethacrylat, 17,44 g 3-[Tris(trimethylsiloxy)silyl]propyl-methacrylat, 0,016 g Butanthiol und 0,06 g Azobis(isobutyronitril) wurden in 40 ml Toluol gelöst, die Reaktionslösung wurde 20 Minuten unter Einleiten von

EP 3 083 918 B1

Stickstoff im Ultraschallbad entgast und anschließend für 6 Stunden auf 90°C erwärmt.

Molgewicht (Mw) Polymer P1: 95000 g/mol

b) Polymer P2

[0052] 1,26 g Methylmethacrylat, 16,35 g 3-[Tris(trimethylsiloxy)silyl]propyl-methacrylat, 0,046 g Butanthiol und 0,17 g Azobis(isobutyronitril) wurden in 40 ml Toluol gelöst, die Reaktionslösung wurde 30 Minuten unter Einleiten von Stickstoff im Ultraschallbad entgast und anschließend für 6 Stunden auf 90°C erwärmt.

Molgewicht (Mw) Polymer P2: 26000 g/mol

c) Polymer P3

[0053] 5,09 g Methylmethacrylat, 21,79 g 3-[Tris(trimethylsiloxy)silyl]propyl-methacrylat, 0,046 g Butanthiol und 0,17 g Azobis(isobutyronitril) wurden in 40 ml Toluol gelöst, die Reaktionslösung wurde 20 Minuten unter Einleiten von Stickstoff im Ultraschallbad entgast und anschließend für 6 Stunden auf 90°C erwärmt.

Molgewicht (Mw) Polymer P3: 15500 g/mol

d) Polymer P4

[0054] 3,80 g Methylmethacrylat, 5,45 g 3-[Tris(trimethylsiloxy)silyl]propyl-methacrylat, 0,05 g Butanthiol und 0,17 g Azobis(isobutyronitril) wurden in 40 ml Toluol gelöst, die Reaktionslösung wurde 20 Minuten unter Einleiten von Stickstoff im Ultraschallbad entgast und anschließend für 6 Stunden auf 90°C erwärmt.

Molgewicht (Mw) P4: 11000 g/mol

e) Polymer P5

[0055] 7,58 g Methylmethacrylat, 8,43 g Methacryloxymethylbis(trimethylsiloxy)methylsilan, 0,045 g Butanthiol und 0,17 g Azobis(isobutyronitril) wurden in 40 ml Toluol gelöst, die Reaktionslösung wurde 20 Minuten unter Einleiten von Stickstoff im Ultraschallbad entgast und anschließend für 6 Stunden auf 90°C erwärmt.

Molgewicht (Mw) P5: 19000 g/mol

f) Polymer P6

[0056] 5,99 g Methylmethacrylat, 8,59 g 3-[Tris(trimethylsiloxy)silyl]propyl-methacrylat und 0,06 g Azo-bis(isobutyronitril) wurden in 50 ml Toluol gelöst, die Reaktionslösung wurde 30 Minuten unter Einleiten von Stickstoff im Ultraschallbad entgast und anschließend für 24 Stunden auf 70°C erwärmt. 0,06 g Azobis(isobutyronitril) wurden dann zudosiert und die Temperatur wurde für weitere 6,5 Stunden bei 70 °C gehalten.

Molgewicht (Mw) P6: 260000 g/mol

[0057] Das Molgewicht der Polymere P1 bis P6 wurde mittels GPC in THF gemessen (PMMA Kalibrierung).

Beispiel 2:

[0058] Waschmittelzusammensetzungen M1 bis M6 mit jeweils einem der in Beispiel 1 hergestellten Polymeren P1 bis P6 und ein polymerfreies Waschmittel V1 mit den in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen

Tabelle 1: Waschmittelzusammensetzung (Gew.-%)

	V1	M1 - M6
C ₁₂₋₁₄ -Fettalkohol-7-ethylenoxid	7	7
C ₁₂₋₁₈ -Fettsäure-Na-Salz	10	10

(fortgesetzt)

	V1	M1 - M6
Borsäure	4	4
Citronensäure	2	2
Propandiol	6	6
NaOH	3	3
Protease	0,6	0,6
Amylase	0,1	0,1
P1, P2, P3, P4, P5 oder P6	-	1
Wasser	Rest auf 100	

kamen zum Einsatz. Saubere Textilien aus Baumwolle wurden 3 mal unter folgenden Bedingungen

Waschgerät: Miele W 918 Novotronic®
 Waschtemperatur: 40°C
 Flottenvolumen: 17 l
 Wasserhärte: 16°dH
 Füllwäsche: 3,5kg saubere Wäsche (Kopfkissen, Trikot, Küchenhandtücher) inkl. Testtextilien

mit jeweils 75 ml einer dieser Waschmittelzusammensetzungen gewaschen und an der Luft getrocknet. Nach dem dritten Waschgang wurden die Textilien mit einer standardisierten Anschmutzung aus Blumenerde angeschmutzt und für 7 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Danach wurden sie unter den zuvor genannten Bedingungen mit dem gleichen Waschmittel nochmals gewaschen und anschließend trocknen gelassen. Die verbliebende Fleckintensität wurde mittels eines DATA-COLOR Spectra Flash SF500 Remissions-Spectrometers bestimmt.

[0059] In der folgenden Tabelle sind die Unterschiede der Differenzen der erhaltenen Intensitätswerte (ddl) vor und nach dem Waschen der angeschmutzten Textilien mit den erfindungsgemäßen Waschmitteln zu dem Werten für das Waschmittel V1 angegeben. Umso größer der Wert ist, umso stärker ist die durch den erfindungsgemäß eingesetzten Wirkstoff erzielte Aufhellung.

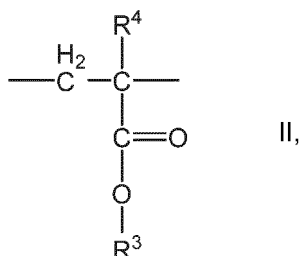
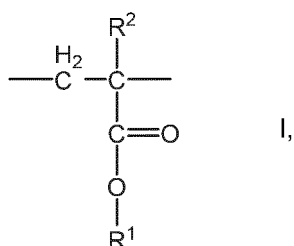
Tabelle 2:
Waschergebnisse

Mittel	ddl
M1	13,9
M2	8,3
M3	12,9
M4	10,2
M5	12,4
M6	13,7

[0060] Die Ergebnisse zeigen, dass durch den Einsatz der siloxangruppenhaltigen Copolymere in der Waschmittelzusammensetzung eine Steigerung der Reinigungsleistung erreicht wurde.

Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymeren mit dem Monomerbaustein der allgemeinen Formel I und dem Monomerbaustein der allgemeinen Formel II,



in denen

R^1 für $-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_m(\text{OH})_p(\text{R}_5)_q$,

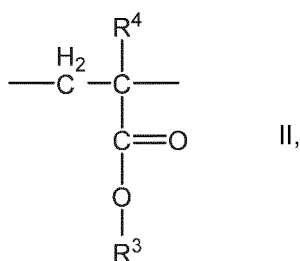
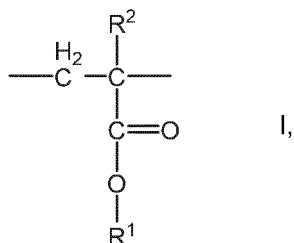
R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen,

R^5 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen,

n für eine Zahl von 1 bis 3, und

m , p und q unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 3, wobei die Summe $m+p+q = 3$ beträgt, stehen, zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien.

2. Verwendung von Copolymeren mit dem Monomerbaustein der allgemeinen Formel I und dem Monomerbaustein der allgemeinen Formel II,



in denen

R^1 für $-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_m(\text{OH})_p(\text{R}_5)_q$,

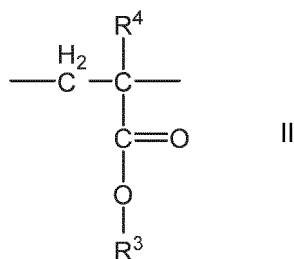
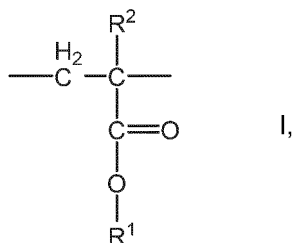
R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen,

R^5 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen,

n für eine Zahl von 1 bis 3, und

m , p und q unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 3, wobei die Summe $m+p+q = 3$ beträgt, stehen, zur Verstärkung zur Ausbildung einer Schutzschicht auf textilen Flächegebilden.

3. Verfahren zum Waschen von Textilien, bei dem ein Waschmittel und ein Copolymer mit dem Monomerbaustein der allgemeinen Formel I und dem Monomerbaustein der allgemeinen Formel II,



in denen

R¹ für -(CH₂)_nSi(OSi(CH₃)₃)_m(OH)_p(R₅)_q,

R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen,

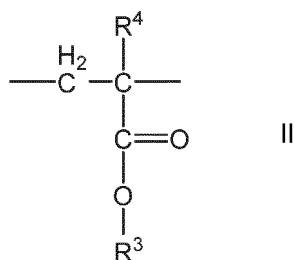
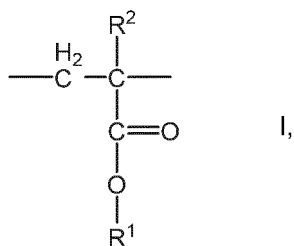
R⁵ für eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen,

n für eine Zahl von 1 bis 3, und

m, p und q unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 3, wobei die Summe m+p+q = 3 beträgt, stehen, zum Einsatz kommen.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Einsatzkonzentration des Copolymers in der Waschflotte 0,05 Gew.-% bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-% beträgt.

5. Waschmittel, enthaltend ein Copolymer mit dem Monomerbaustein der allgemeinen Formel I und dem Monomerbaustein der allgemeinen Formel II,



in denen

R^1 für $-(CH_2)_nSi(OSi(CH_3)_3)_m(OH)_p(R_5)_q$,

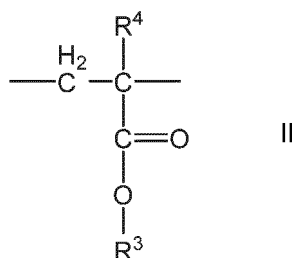
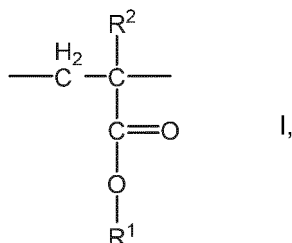
R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen,

R^5 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen,

n für eine Zahl von 1 bis 3, und

m , p und q unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 3, wobei die Summe $m+p+q = 3$ beträgt, stehen.

6. Wäschenaachbehandlungsmittel, insbesondere Weichspülmittel, enthaltend ein Copolymer mit dem Monomerbaustein der allgemeinen Formel I und dem Monomerbaustein der allgemeinen Formel II,



in denen

R^1 für $-(CH_2)_nSi(OSi(CH_3)_3)_m(OH)_p(R_5)_q$,

R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen,

R^5 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen,

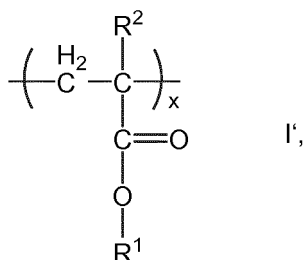
n für eine Zahl von 1 bis 3, und

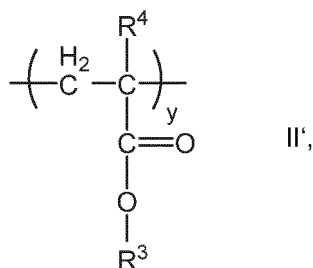
m , p und q unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 3, wobei die Summe $m+p+q = 3$ beträgt, stehen.

7. Mittel nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es das Copolymer in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,05 Gew.-% bis 4 Gew.-% enthält.

8. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, oder Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Copolymer die beiden Monomerbausteine der allgemeinen Formeln I und II in statistischer Verteilung enthält

9. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, oder Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Copolymer aus den Monomerbausteinen I oder II zusammengesetzte Blöcke I' und II'





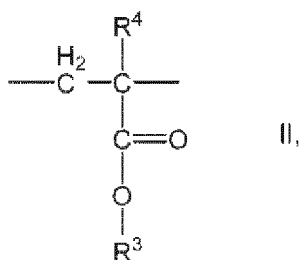
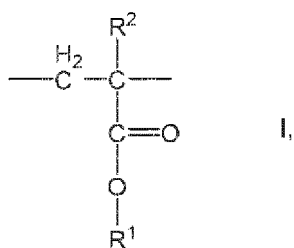
aufweist, in denen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung aufweisen und x und y unabhängig voneinander für Zahlen von 1 bis 2000 stehen.

10. Verwendung, Verfahren oder Mittel nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem Copolymer das Molverhältnis von Monomerbaustein I zu Monomerbaustein II im Bereich von 10:1 bis 1:10, insbesondere von 3:1 bis 1:3 liegt.

11. Verwendung, Verfahren oder Mittel nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem Copolymer das mittlere Molgewicht (Zahlenmittel) im Bereich von 1000 g/mol bis 5000 000 g/mol, insbesondere von 2000 g/mol bis 500 000 g/mol liegt.

Claims

1. Use of copolymers with the monomeric unit of the general formula I and the monomeric unit of the general formula II,



in which

R^1 stands for $-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_m(\text{OH})_p(\text{R}_5)_q$,

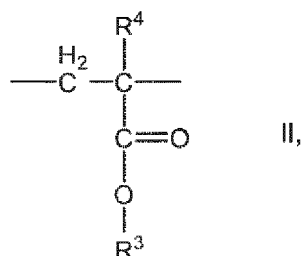
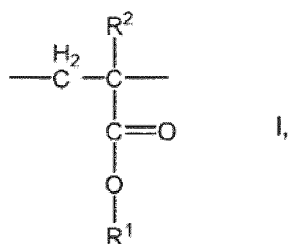
R^2 , R^3 , and R^4 independently of one another for H or an alkyl group having 1 to 3 C atoms,

R^5 for an alkyl group having 1 to 5 C atoms,

n for a number from 1 to 3, and

m , p , and q independently of one another for a number from 0 to 3, whereby the sum $m+p+q = 3$, to intensify the cleaning performance of detergents in the laundering of textiles.

2. Use of copolymers with the monomeric unit of the general formula I and the monomeric unit of the general formula II,



in which

R^1 stands for $-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_m(\text{OH})_p(\text{R}_5)_q$,

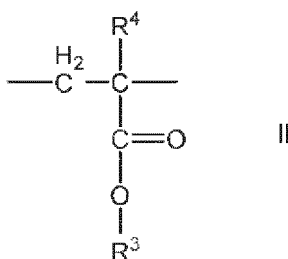
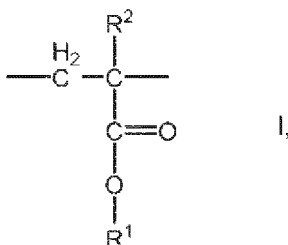
R^2 , R^3 , and R^4 independently of one another for H or an alkyl group having 1 to 3 C atoms,

R^5 for an alkyl group having 1 to 5 C atoms,

n for a number from 1 to 3, and

m , p , and q independently of one another for a number from 0 to 3, whereby the sum $m+p+q = 3$,
for intensification of the formation of a protective layer on textile fabrics.

3. A method for washing textiles in which a detergent and a copolymer with the monomeric unit of the general formula I and the monomeric unit of the general formula II,



in which

R^1 stands for $-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_m(\text{OH})_p(\text{R}_5)_q$,

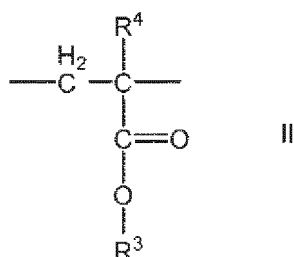
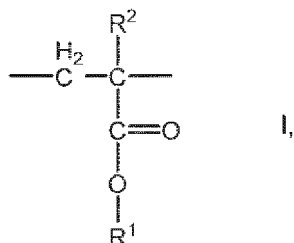
R^2 , R^3 , and R^4 independently of one another for H or an alkyl group having 1 to 3 C atoms,

R^5 for an alkyl group having 1 to 5 C atoms,

n for a number from 1 to 3, and

m , p , and q independently of one another for a number from 0 to 3, whereby the sum $m+p+q = 3$,
are used.

4. The method according to claim 3, **characterized in that** the concentration used of the copolymer in the wash bath is 0.05% by weight to 3% by weight, particularly 0.2% by weight to 1% by weight.
5. A detergent, containing a copolymer with the monomeric unit of the general formula I and the monomeric unit of the general formula II,



in which

R¹ stands for $-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_m(\text{OH})_p(\text{R}_5)_q$,

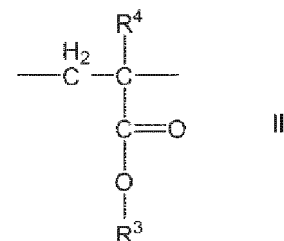
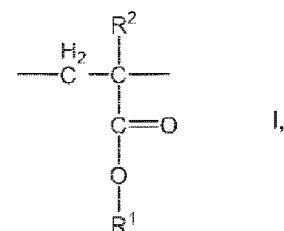
R², R³, and R⁴ independently of one another for H or an alkyl group having 1 to 3 C atoms,

R⁵ for an alkyl group having 1 to 5 C atoms,

n for a number from 1 to 3, and

m, p, and q independently of one another for a number from 0 to 3, whereby the sum $m+p+q = 3$.

6. A laundry aftertreatment agent, particularly a fabric softener, containing a copolymer with the monomeric unit of the general formula I and the monomeric unit of the general formula II,



in which

R¹ stands for $-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_m(\text{OH})_p(\text{R}_5)_q$,

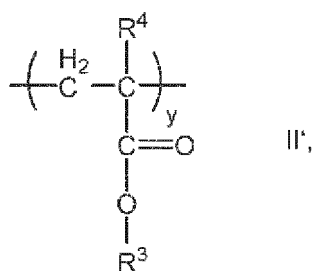
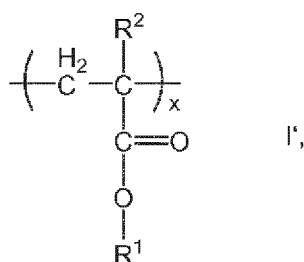
R², R³, and R⁴ independently of one another for H or an alkyl group having 1 to 3 C atoms,

R⁵ for an alkyl group having 1 to 5 C atoms,

n for a number from 1 to 3, and

m, p, and q independently of one another for a number from 0 to 3, whereby the sum m+p+q = 3.

7. The agent according to claim 5 or 6, **characterized in that** it contains the copolymer in amounts of 0.01% by weight to 10% by weight, particularly of 0.05% by weight to 4% by weight.
8. The use according to claim 1 or 2, the method according to claim 3 or 4, or agent according to one of claims 5 to 7, **characterized in that** the copolymer contains the two monomeric units of the general formulas I and II in random distribution.
9. The use according to claim 1 or 2, the method according to claim 3 or 4, or agent according to one of claims 5 to 7, **characterized in that** the copolymer contains blocks I' and II' made up of the monomeric units I or II

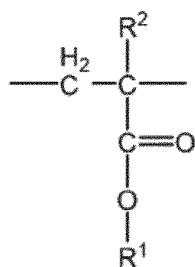


in which R¹, R², R³, and R⁴ have the meaning given in claim 1 and x and y independently of one another stand for numbers from 1 to 2000.

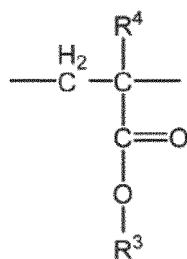
10. The use, method, or agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the molar ratio of monomeric unit I to monomeric unit II in the copolymer is in the range of 10:1 to 1:10, particularly of 3:1 to 1:3.
11. The use, method, or agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the average molecular weight (number average) in the copolymer is in the range of 1000 g/mol to 5,000,000 g/mol, particularly of 2000 g/mol to 500,000 g/mol.

Revendications

1. Utilisation de copolymères comportant l'unité monomère de la formule générale I et l'unité monomère de la formule générale II,



I,



II,

dans lesquelles

R^1 représente $-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_m(\text{OH})_p(\text{R}_5)_q$,

R^2 , R^3 et R^4 représentent chacun indépendamment H ou un groupe alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone,

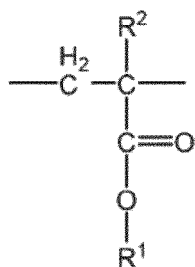
R^5 représente un groupe alkyle comportant 1 à 5 atomes de carbone,

n est un nombre de 1 à 3, et

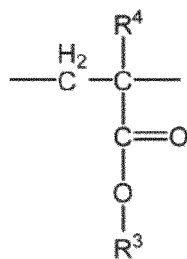
m , p et q représentent indépendamment un nombre de 0 à 3, la somme $m+p+q$ étant égale à 3,

pour améliorer le pouvoir nettoyant d'agents de lavage lors du lavage de textiles.

2. Utilisation de copolymères comportant l'unité monomère de la formule générale I et l'unité monomère de la formule générale II,



I,



II,

dans lesquelles

R^1 représente $-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_m(\text{OH})_p(\text{R}_5)_q$,

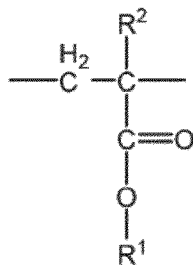
R^2 , R^3 et R^4 représentent chacun indépendamment H ou un groupe alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone,

R^5 représente un groupe alkyle comportant 1 à 5 atomes de carbone,

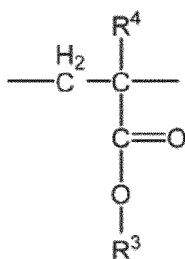
n est un nombre de 1 à 3, et

m, p et q représentent indépendamment un nombre de 0 à 3, la somme m+p+q étant égale à 3, pour renforcer la formation d'une couche de protection sur des surfaces textiles.

3. Procédé de lavage de textiles dans lequel on utilise un agent de lavage et un copolymère comportant l'unité monomère de la formule générale I et l'unité monomère de la formule générale II,



I,



II,

dans lesquelles

R¹ représente $-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_m(\text{OH})_p(\text{R}_5)_q$,

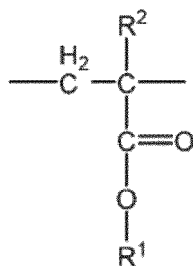
R², R³ et R⁴ représentent chacun indépendamment H ou un groupe alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone,

R⁵ représente un groupe alkyle comportant 1 à 5 atomes de carbone,

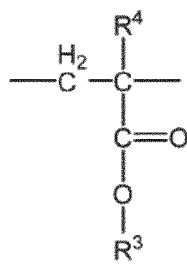
n est un nombre de 1 à 3, et

m, p et q représentent indépendamment un nombre de 0 à 3, la somme m+p+q étant égale à 3.

4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** la concentration en utilisation du copolymère dans le bain de lavage est de 0,05% en poids à 3% en poids, en particulier de 0,2% en poids à 1% en poids.
5. Agent de lavage contenant un copolymère comportant l'unité monomère de formule la générale I et l'unité monomère de la formule générale II,



I,



II,

dans lesquelles

R¹ représente $-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_m(\text{OH})_p(\text{R}_5)_q$,

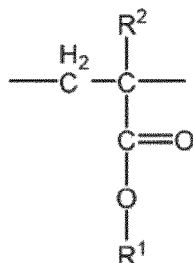
R², R³ et R⁴ représentent chacun indépendamment H ou un groupe alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone,

R⁵ représente un groupe alkyle comportant 1 à 5 atomes de carbone,

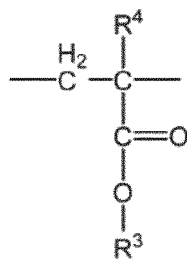
n est un nombre de 1 à 3, et

m, p et q représentent indépendamment un nombre de 0 à 3, la somme m+p+q étant égale à 3.

6. Agent de post-traitement de linge, en particulier agent assouplissant, contenant un copolymère comportant l'unité monomère de la formule générale I et l'unité monomère de la formule générale II,



I,



II,

dans lesquelles

R¹ représente $-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_m(\text{OH})_p(\text{R}_5)_q$,

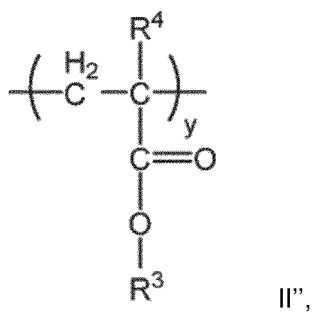
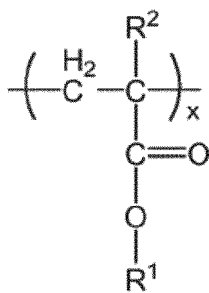
R², R³ et R⁴ représentent chacun indépendamment H ou un groupe alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone,

R⁵ représente un groupe alkyle comportant 1 à 5 atomes de carbone,

n est un nombre de 1 à 3, et

m, p et q représentent indépendamment un nombre de 0 à 3, la somme m+p+q étant égale à 3.

7. Agent selon la revendication 5 ou 6, **caractérisé en ce qu'il** contient le copolymère dans des quantités de 0,01 à 10% en poids, en particulier de 0,05% à 4% en poids.
8. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, procédé selon la revendication 3 ou 4, ou agent selon l'une des revendications 5 à 7, **caractérisés en ce que** le copolymère, contient les deux unités monomères des formules générales I et II selon une distribution statistique.
9. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, procédé selon la revendication 3 ou 4, ou agent selon l'une des revendications 5 à 7, **caractérisés en ce que** le copolymère comporte des blocs I' et II' constitués des unités monomères I ou II



dans lesquels R^1 , R^2 , R^3 et R^4 ont la signification indiquée dans la revendication 1 et x et y représentent indépendamment des nombres de 1 à 2000.

10. Utilisation, procédé ou agent selon l'une des revendications précédentes, **caractérisés en ce que**, dans le copolymère, le rapport molaire de l'unité monomère I à l'unité monomère II est dans la gamme de 10:1 à 1:10, en particulier de 3:1 à 1:3.
11. Utilisation, procédé ou agent selon l'une des revendications précédentes, **caractérisés en ce que**, dans le copolymère, le poids molaire moyen (moyenne en nombre) est dans la gamme de 1000 g/mol à 5000000 g/mol, notamment de 2000 g/mol à 500000 g/mol.

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

- US 4136038 A [0002]
- EP 0213729 A [0002]
- EP 0213730 A [0002]
- US 4000093 A [0002]
- DE 2412837 [0031]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- 3. Aus ACS Appl. Mater. Interfaces, 2011, 2179-2183 [0005]