



(19)

Europäisches
Patentamt
European
Patent Office
Office européen
des brevets



(11)

EP 0 991 743 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
28.02.2007 Patentblatt 2007/09

(21) Anmeldenummer: **98937453.3**

(22) Anmeldetag: **08.06.1998**

(51) Int Cl.:
C11D 3/00 (2006.01) **C11D 1/14 (2006.01)**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP1998/003423

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 1998/058044 (23.12.1998 Gazette 1998/51)

(54) WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL

DETERGENT AND CLEANING AGENT

DETERGENT ET PRODUIT DE NETTOYAGE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI

(30) Priorität: **17.06.1997 DE 19725508**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.04.2000 Patentblatt 2000/15

(73) Patentinhaber: **Clariant Produkte (Deutschland) GmbH**
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• **LANG, Frank-Peter**
D-65795 Hattersheim (DE)
• **REINHARDT, Gerd**
D-65779 Kelkheim (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 3 962 152 **US-A- 4 411 831**

Bemerkungen:

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

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmittel, die ein schmutzabweisendes Polymer sowie Alkansulfonat und/oder Olefinsulfonat als Aniontensid enthalten.

5 **[0002]** Waschmittel enthalten neben den für den Waschprozeß unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buil-
dermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschhilfsstoffe zusammenfassen kann
und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichak-
tivatoren und Farübertragungsinhibitoren umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welcher der
Wäschefaser schmutzabstoßende Eigenschaften verleihen und die, falls während des Waschvorgangs anwesend, das
10 Schmutzablösevermögen der übrigen Waschmittelbestandteile unterstützen. Gleches gilt sinngemäß auch für Reini-
gungsmittel für harte Oberflächen. Derartige schmutzablösevermögende Substanzen werden oft als "Soil-Release"-
Wirkstoffe oder wegen ihres Vermögens, die behandelte Oberfläche, zum Beispiel Gewebe, schmutzabstoßend aus-
zurüsten, als "Soil-Repellents" bezeichnet. Wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit zu Polyesterfasern besonders wirksame
15 schmutzablösevermögende Wirkstoffe, die aber auch bei Geweben aus anderem Material die erwünschte Wirkung
zeigen können, sind Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenenglykoleinheiten
enthalten. Schmutzablösevermögende Copolyester der genannten Art wie auch ihr Einsatz in Waschmitteln sind seit
langer Zeit bekannt.

[0003] Es ist auch bekannt, die Reinigungsleistung solcher schmutzablösevermögender Polymere durch ein Zusam-
menwirken mit einer Tensidkombination aus Ethersulfat und Alkyloligoethoxylaten zu steigern (WO 96/16150).

20 **[0004]** Es wurde nun gefunden, daß man die Reinigungsleistung dieser schmutzablösevermögenden Polymeren auch
durch die Zugabe eines Alkansulfonats und/oder α -Olefinsulfonats steigern kann.

[0005] Gegenstand der Erfindung ist ein Wasch- und Reinigungsmittel, das eine Kombination aus einem schmutzab-
lösevermögenden Polymeren und einem Alkansulfonat und/oder α -Olefinsulfonat enthält, **dadurch gekennzeichnet,**
25 **dass** das schmutzablösevermögende Polymere ein Oligoester ist erhältlich aus vorzugsweise Terephthalsäure, Isoph-
thalsäure, Sulfoisophthalsäure und/oder deren Methylestern, aliphatischen Dicarbonsäuren (gesättigten und/oder unge-
sättigten), beispielsweise Adipinsäure, und/oder deren Anhydriden, aliphatischen substituierten Dicarbonsäuren, bei-
spielsweise Nonylbernsteinsäure, Propylenglykol, Polyethylenglykolen, Alkylpolyethylenglykolen, Polyethylenglykolben-
zoësäureester, Polyethylenglykolsulfobenzoesäureester sowie gegebenenfalls Alkanolaminen zum Einsatz.

[0006] Erfindungsgemäß werden vorzugsweise schmutzablösevermögende Polymere mit Molmassen im Bereich von
30 600 bis 100 000 g/mol und mit Erweichungstemperaturen oder Schmelzpunkten im Bereich von 30°C bis 170°C, bevor-
zugt im Bereich von 40°C bis 80°C eingesetzt.

[0007] Geeignete schmutzablösevermögende Polymere sind bereits in hinreichendem Maße aus dem Stand der
Technik bekannt.

[0008] So beschreibt zum Beispiel die deutsche Offenlegungsschrift DE 16 17 141 ein Waschverfahren unter Einsatz
35 von Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylenglykol-Copolymeren. Die deutsche Offenlegungsschrift DE 22 00 911 betrifft
Waschmittel, die Niotensid und ein Mischpolymer aus Polyoxyethylenglykol und Polyethylenterephthalat enthalten. In
der deutschen Offenlegungsschrift DE 22 53 063 sind saure Textilausrüstungsmittel genannt, die ein Copolymer aus
einer dibasigen Carbonsäure und einem Alkylen- oder Cycloalkylenpolyglykol sowie gegebenenfalls einem Alkylen-
oder Cycloalkylenenglykol enthalten.

[0009] Polymere mit Molgewichten von 15 000 bis 50 000 aus Ethylenenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat,
40 wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 1000 bis 10 000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylen-
terephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 2:1 bis 6:1 beträgt, können gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DE
33 24 258 in Waschmitteln eingesetzt werden.

[0010] Das europäische Patent EP 066 944 betrifft Textilbehandlungsmittel, die einen Copolyester aus Ethylenenglykol,
45 Polyethylenglykol, aromatischer Dicarbonsäure und sulfonierter aromatischer Dicarbonsäure in bestimmten Molverhält-
nissen enthalten. Aus dem europäischen Patent EP 185 427 sind Methyl- oder Ethylgruppenendverschlossene Polyester
mit Ethylen- und/oder Propylenterephthalat- und Polyethylenoxid-terephthalat-Einheiten und Waschmittel, die derartiges
Soil-release-Polymer enthalten, bekannt. Das europäische Patent EP 241 984 betrifft einen Polyester, der neben Ox-
50 ethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten auch substituierte Ethyleneinheiten sowie Glycerineinheiten enthält. Aus
dem europäischen Patent EP 241 985 sind Polyester bekannt, die neben Oxethylen-Gruppen und Terephthalsäureein-
heiten, 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen- und/oder 3-Methoxy-1,2-propylengruppen sowie Glycerineinheiten enthalten und mit
C₁-C₄-Alkylgruppen endgruppenverschlossen sind. Die europäische Patentschrift EP 253 567 betrifft Soil-release-Po-
lymère mit einer Molmasse von 900 bis 9000 aus Ethylenenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, wobei die
55 Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 300 bis 3000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenenterephthalat
zu Polyethylenoxid-terephthalat 0,6 bis 0,95 beträgt. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 272 033 sind zumindest
anteilig durch C₁-C₄-Alkyl- oder Acylreste endgruppenverschlossene Polyester mit Polypropylenterephthalat- und Po-
lyoxyethylenterephthalat-Einheiten bekannt. Das europäische Patent EP 274 907 beschreibt sulfoethyl-endgruppenver-
schlossene terephthalathaltige Soil-release-Polyester. In der europäischen Patentanmeldung EP 357 280 werden durch

Sulfonierung ungesättigter Endgruppen Soil-Release-Polyester mit Terephthalat-, Alkylenglykol- und Poly-C₂-C₄-glykol-Einheiten hergestellt.

[0011] Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, und deren Einsatz in Waschmitteln ist in der deutschen Patentschrift DE 28 57 292 beschrieben.

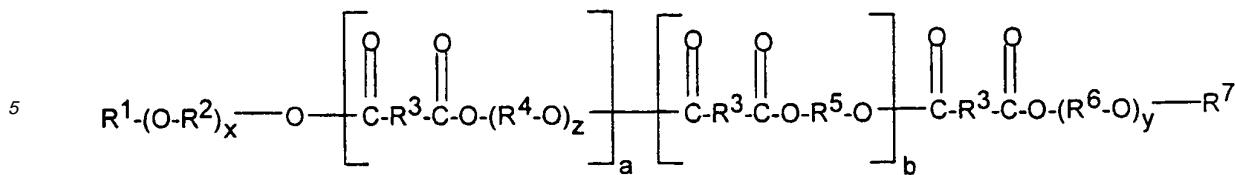
[0012] Derartige schmutzablösevermögende Polyester sind unter den Bezeichnungen Sokalan® HP 40, Sokalan 9976 (BASF) oder Velvetol® (Rhône-Poulenc), Repel-O-Tex® (Rhône-Poulenc), Zelcon® (Dupont), Permalose® (ICI) oder Milease® (ICI) im Handel erhältlich.

[0013] Zu den bevorzugten 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 HO-(CHR³)_aOH, das auch als polymeres Diol H-(O-(CHR³)_a)_bOH vorliegen kann, ist. Darin bedeutet Ph einen o-, m- oder p-Phenylrest, der 1 bis 4 Alkylreste mit 1 bis 22 C-Atomen, Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen und deren Mischungen, tragen kann, R³ Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen und deren Mischungen, a eine Zahl von 2 bis 6 und b eine Zahl von 1 bis 300. Vorzugsweise liegen in den aus diesen herstellbaren Polyestern sowohl Monomerdioleinheiten -O-(CHR³)_aO- als auch Polymerdioleinheiten -(O-(CHR³)_a)_bO- vor. Das molekulare Verhältnis von Monomerdioleinheiten zu Polymerdioleinheiten beträgt vorzugsweise 100:1 bis 1:100, insbesondere 10:1 bis 1:10. In den Polymerdioleinheiten liegt der Polymerisationsgrad b vorzugsweise im Bereich von 1 bis 500, insbesondere von 12 bis 140. Das Molekulargewicht beziehungsweise das mittlere Molekulargewicht oder das Maximum der Molekulargewichtsverteilung bevorzugter schmutzablösevermögender Polyester liegt vorzugsweise im Bereich von 250 bis 100 000, insbesondere von 500 bis 50 000. Die dem Rest Ph zugrundeliegende Säure wird vorzugsweise aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Trimellithsäure, Mellithsäure, den Isomeren der Sulfophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und Sulfoterephthalsäure sowie deren Gemischen ausgewählt. Sofern deren Säuregruppen nicht Teil der Esterbindungen im Polymer sind, liegen sie vorzugsweise in Salzform, insbesondere als Alkali- oder Ammoniumsalz vor. Unter diesen sind die Natrium- und Kaliumsalze besonders bevorzugt. Gewünschtenfalls können statt des Monomers HOOC-Ph-COOH geringe Anteile, insbesondere nicht mehr als 10 Mol-%, bezogen auf den Anteil an Ph mit der oben gegebenen Bedeutung, anderer Säuren, die mindestens zwei Carboxylgruppen aufweisen, im schmutzablösevermögenden Polyester enthalten sein. Zu diesen gehören beispielsweise Alkylen- und Alkenyldicarbonsäuren, wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure. Zu den bevorzugten Diolen HO-(CHR³)_aOH gehören solche, in denen R³ Wasserstoff und a eine Zahl von 2 bis 6 ist, und solche, in denen a den Wert 2 aufweist und R³ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 3 C-Atomen ist. Unter den letztgenannten Diolen sind solche der Formel HO-CH₂-CHR³-OH, in der R³ die oben genannte Bedeutung besitzt, besonders bevorzugt. Beispiele für Diolkomponenten sind Ethylenenglykol, 1,2-Propylenenglykol, 1,3-Propylenenglykol, 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 Masse im Bereich von 1000 bis 6000.

[0014] Gewünschtenfalls können die wie oben beschrieben zusammengesetzten Polyester auch endgruppenverschlossen sein, wobei als Endgruppen Alkylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen und Ester von Monocarbonsäuren in Frage kommen. Den über Esterbindungen gebundenen Endgruppen können Alkyl-, Alkenyl- und Arylmonocarbonsäuren mit 5 bis 32 C-Atomen, insbesondere 5 bis 18 C-Atomen, zugrundeliegen. Zu diesen gehören Valeriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Undecensäure, Laurinsäure, Lauroleinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Myristoleinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Petroselinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolaidinsäure, Linolensäure, Eläostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Behensäure, Erucasäure, Brassidinsäure, Clupanodonsäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, Benzoësäure, die 1 bis 5 Substituenten mit insgesamt bis zu 25 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen tragen kann, beispielsweise tert.-Butylbenzoësäure. Den Endgruppen können auch Hydroxymonocarbonsäuren mit 5 bis 22 C-Atomen zugrundeliegen, zu denen beispielsweise Hydroxyvaleriansäure, Hydroxycapronsäure, Ricinolsäure, deren Hydrierungsprodukt Hydroxystearinsäure sowie o-, m- und p-Hydroxybenzoësäure 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.

[0015] In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung enthält das Wasch- oder Reinigungsmittel Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxidterephthalat, 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.

[0016] Ganz besonders bevorzugt sind die Oligoester der Formel



10 worin

- R¹ und R⁷ lineares oder verzweigtes C₁-C₁₈-Alkyl,
 R² und R⁶ Ethylen,
 R³ 1,4-Phenylen,
 15 R⁴ Ethylen,
 R⁵ Ethylen, 1,2-Propylen oder statistische Gemische von beliebiger Zusammensetzung von beiden,
 x und y unabhängig voneinander eine Zahl zwischen 1 und 500,
 z eine Zahl zwischen 10 und 140,
 20 a eine Zahl zwischen 1 und 12,
 b eine Zahl zwischen 7 und 40,

bedeuten, wobei a + b mindestens gleich 11 ist.

[0017] Bevorzugt bedeuten unabhängig voneinander

- 25 R¹ und R⁷ lineares oder verzweigtes C₁-C₄-Alkyl,
 x und y eine Zahl zwischen 3 und 45,
 z eine Zahl zwischen 18 und 70,
 a eine Zahl zwischen 2 und 5,
 b eine Zahl zwischen 8 und 12,
 30 a + b eine Zahl zwischen 12 und 18 oder zwischen 25 und 35.

[0018] Diese Oligoester werden aus Dimethylterephthalat, Ethylen- und/oder Propylenglykol, Polyethylenglykol und C₁-C₁₈-Alkylpolyethylenglykol unter Zusatz eines Katalysators zunächst durch Umesterung bei Temperaturen von 160 bis ca. 220°C und destillativer Abtrennung des Methanols bei Normaldruck und anschließender destillativer Abtrennung der überschüssigen Glykole bei Temperaturen von 160 bis ca. 240°C erhalten.

[0019] Neben derartiger schmutzablösevermögenden Polymeren enthält das erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel noch ein oder mehrere Alkansulfonate und/oder α-Olefinsulfonate.

[0020] Bei den Alkansulfonaten kann die Alkylgruppe entweder gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder linear und gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe substituiert sein. Die Sulfogruppe ist bevorzugt an ein sekundäres C-Atom kann aber auch endständig an ein primäres C-Atom gebunden sein. Das Alkansulfonat kann ein primäres oder sekundäres Alkansulfonat sein oder deren Mischungen. Sek.-Alkansulfonate sind bevorzugt.

[0021] Die bevorzugten Alkansulfonate enthalten lineare Alkylketten mit ca. 9 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ca. 10 bis ca. 22 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt ca. 13 bis 17 oder 16 bis 18 Kohlenstoffatome. Das Kation ist beispielsweise Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di- oder Triethanolammonium, Calcium oder Magnesium und Mischungen davon.

Bevorzugt sind sekundäre Alkansulfonate mit Natrium als Kation.

[0022] Die α-Olefinsulfonate werden durch Sulfonierung von C₁₂-C₂₄-, vorzugsweise C₁₄-C₁₆-alpha-Oleinen mit Schwefeltrioxid und anschließende Neutralisation erhalten. Bedingt durch das Herstellverfahren, können diese Olefinsulfonate kleinere Mengen an Hydroxyalkansulfonaten und Alkandisulfonaten enthalten. Spezielle Mischungen von alpha-Olefinsulfonaten sind in US-3,332,880 beschrieben.

[0023] In der der Erfindung zugrundeliegenden Wirkstoffkombination beträgt das Gewichtsverhältnis von schmutzablösevermögendem Polyester zur Summe der Tenside vorzugsweise 1:25 bis 1:2, insbesondere 1:20 bis 1:3,5.

[0024] Wasch- oder Reinigungsmittel, welche die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination enthalten, können alle üblichen sonstigen Bestandteile derartiger Mittel enthalten. Vorzugsweise wird die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination in Mengen von 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 25 Gew.-% in Wasch- oder Reinigungsmittel eingearbeitet.

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel zusätzlich zu den mit der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination eingebrachten Tensiden weiteres nichtionisches und

oder anionisches Tensid.

[0026] Zu den in Frage kommenden nichtionischen Tensiden gehören die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate und/oder Propoxylate von nativen oder synthetischen, gesättigten oder ein bis mehrfach ungesättigten linearen oder verzweigtkettigen Alkoholen, die eine primäre oder sekundäre OH-Gruppe tragen, mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxylierungsgrad der Alkohole liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 15, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Brauchbar sind beispielsweise die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate, primärer Alkohole mit linearen, insbesondere Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Resten sowie deren Gemische. Außerdem sind 1- bis 20-fache, insbesondere 3- bis 10-fache Alkoxylierungsprodukte von Alkylaminen, vicinalen Diolen und Carbonsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten Alkoholen entsprechen, verwendbar. Darüberhinaus 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 beispielsweise gemäß den Verfahren der US-amerikanischen Patentschriften US 1 985 424, US 2 016 962 und US 2 703 798 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 92/06984 hergestellt werden können, in Betracht. Zur Einarbeitung in die erfindungsgemäßen Mittel geeignete sogenannte Alkylpolyglykoside sind Verbindungen der allgemeinen Formel (G)p-OR⁴, in der R⁴ einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykoseeinheit und p eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten. Derartige Verbindungen und ihre Herstellung werden zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 92 355, EP 301 298, EP 357 969 und EP 362 671 oder der US-amerikanischen Patentschrift US 3 547 828 beschrieben. Bei der Glykosidkomponente (G)_p handelt es sich um Oligo- oder Polymere aus natürlich vorkommenden Aldose- oder Ketose-Monomeren, zu denen insbesondere Glucose, Mannose, Fruktose, Galaktose, Talose, Gulose, Altrose, Allose, Idose, Ribose, Arabinose, Xylose und Lyxose gehören. Die aus derartigen glykosidisch verknüpften Monomeren bestehenden Oligomere werden außer durch die Art der in ihnen enthaltenen Zucker durch deren Anzahl, den sogenannten Oligomerisierungsgrad, charakterisiert. Der Oligomerisierungsgrad p nimmt als analytisch zu ermittelnde Größe im allgemeinen gebrochene Zahlenwerte an; er liegt bei Werten zwischen 1 und 10, bei den vorzugsweise eingesetzten Glykosiden unter einem Wert von 1,5, insbesondere zwischen 1,2 und 1,4. Bevorzugter MonomerBaustein ist wegen der guten Verfügbarkeit Glucose. Der Alkyl- oder Alkenylteil R4 der Glykoside stammt bevorzugt ebenfalls aus leicht zugänglichen Derivaten nachwachsender Rohstoffe, insbesondere aus Fettalkoholen, obwohl auch deren verzweigtkettige 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 R⁴ = Dodecyl und R⁴ =Tetradecyl.

[0027] Zusätzliches nichtionisches Tensid ist in Mitteln, welche die der Erfindung zugrundeliegende Wirkstoffkombination enthalten, vorzugsweise in Mengen von bis zu 30 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

[0028] Erfindungsgemäße Mittel können stattdessen oder zusätzlich weitere Tenside, vorzugsweise synthetische Anionentenside des Sulfat- oder Sulfonat-Typs, 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 Anionentenside sind die Alkyl- und/oder Alkenylsulfate mit 8 bis 22 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkylsubstituiertes Ammoniumion als Gegenkation tragen, zu nennen. Bevorzugt sind die sulfatierten Derivate der Fettalkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigtkettiger 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 vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 18 Gew.-% enthalten. Zu den geeigneten Anionentensiden 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 CAtomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die durch formale Verseifung aus diesen hervorgehenden Sulfovetsäuren.

[0029] Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkenyl- oder Alkylbenzolsulfonate. Die Alkenyl- oder Alkylgruppe kann verzweigt oder linear und gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe substituiert sein. Die bevorzugten Alkylbenzolsulfonate enthalten lineare Alkylketten mit ca. 9 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt von ca. 10 bis ca. 13 Kohlenstoffatome, das Kation ist Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di- oder Triethanolammonium, Calcium oder Magnesium und Mischungen davon.

[0030] Als Anionentenside des Sulfat-Typs kommen auch Alkylethersulfate in Frage. Dabei handelt es sich um wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel RO(A)_mSO₃M, worin R einen unsubstituierten C₁₀-C₂₄-Alkyl- oder Hydroxyl-

kylrest, bevorzugt einen C₁₂-C₂₀-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, besonders bevorzugt einen C₁₂-C₁₈-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. A ist eine Ethoxy- oder Propoxyeinheit, m ist eine Zahl größer als 0, vorzugsweise zwischen ca. 0,5 und ca. 6, besonders bevorzugt zwischen ca. 1,5 und ca. 3 und M ist ein Wasserstoffatom oder ein Kation wie z.B.

[0031] Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, Ammonium oder ein substituiertes Ammoniumkation. Spezifische Beispiele von substituierten Ammoniumkationen sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethylammonium- und quaternäre Ammoniumkationen wie Tetramethylammonium und Dimethylpiperidiniumkationen, sowie solche, die von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Mischungen davon abgeleitet sind. Als Beispiele seien C₁₂-C₁₈-Fettalkoholethersulfate genannt, wobei der Gehalt an Ethylenoxid 1, 2, 2,5, 3 oder 4 mol pro mol Fettalkoholethersulfat beträgt, und in denen M Natrium oder Kalium ist.

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 erfindungsgemäßen Mitteln können jedoch auch höhere Seifenmengen von in der Regel bis zu 20 Gew.-% enthalten sein.

[0032] In einer weiteren Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäßes 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.-%.

[0033] Ein Mittel, welches die der Erfindung zugrundeliegende Wirkstoffkombination aufweist, 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 Polycarbonatsäuren, 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, Maleinsäure und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättiger 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 Vinyletheren, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth-)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure, vorzugsweise 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. Maleat 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 Alkalosalze, eingesetzt.

[0034] 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, in welchen die der Erfindung zugrundeliegende Wirkstoffkombination enthalten ist.

[0035] Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Alumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, Zeolith P und gegebenenfalls Zeolith X, bevorzugt.

[0036] Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm. Geeignete Substitute beziehungsweise Teilstoßte für das genannte Alumosilikat sind kristalline oder amorphe Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch miteinander vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen 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. Amorphe Silikate mit einem molaren Verhältnis von 1:2 bis 1:2,11 sind von Société Française Hoechst unter dem Namen 3Na in Pulverform und 3NaG in granulierter Form erhältlich. Sie werden im Rahmen der Waschmittelherstellung bevorzugt als Feststoff, nicht als Lösung zugegeben. Als kristalline Silikate 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. Ein derartiges kristallines Schichtsilikat ist unter dem Namen SKS-6 der Hoechst AG im Handel. 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 6-Natriumdisilikate (Na₂Si₂O₅yH₂O) bevorzugt, wobei β-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. 6-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 erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer 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 EP 0 294 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt. Deren Gehalt an als Builder brauchbaren 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.

[0037] Zusätzlich zum genannten anorganischen Builder können weitere wasserlösliche oder wasserunlösliche anorganische Substanzen in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. Geeignet sind in diesem Zusammenhang die Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate und Alkalsulfate sowie deren Gemische. Derartiges zusätzliches anorganisches Material kann in Mengen bis zu 70 Gew.-% vorhanden sein, fehlt jedoch vorzugsweise ganz.

[0038] 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, Aminoxydopolycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren und/oder Aminopolyphosphonsäuren, Vergrauungsinhibitoren, beispielsweise Celluloseether, Farübertragungsinhibitoren, beispielsweise Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylpyridin-N-oxid, Schauminhibitoren, beispielsweise

Organopolysiloxane oder Paraffine, Lösungsmittel und optische Aufheller, beispielsweise Stilbendisulfonsäurederivate. Vorzugsweise sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bis zu 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% optische Aufheller, insbesondere Verbindungen aus der Klasse der substituierten 4,4'-Bis-(2,4,6-triamino-s-triazinyl)-stilben-2,2'-disulfonsäuren, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle, insbesondere 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.

[0039] Lösungsmittel, die insbesondere bei flüssigen erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden, sind neben Wasser vorzugsweise solche, die wasserlöslichbar sind. Zu diesen gehören die niederen Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol, isoPropanol, und die isomeren Butanole, Glycerin, niedere Glykole, beispielsweise Ethylen- und Propylenglykol, und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. In derartigen flüssigen Mitteln liegen die schmutzablösevermögenden Polyester in der Regel gelöst oder in suspendierter Form vor.

[0040] Gegebenenfalls anwesende Enzyme werden vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Protease, Amylase, Lipase, Cellulase, Hemicellulase, Oxidase, Peroxidase oder Mischungen aus diesen ausgewählt. In erster Linie kommt aus Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilzen, gewonnene Protease in Frage. Sie kann in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen werden, die zum Beispiel in den deutschen Offenlegungsschriften DE 19 40 488, DE 20 44 161, DE 22 01 803 und DE 21 21 397, den US-amerikanischen Patentschriften US 3 632 957 und US 4 264 738, der europäischen Patentanmeldung EP 006 638 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 91/02792 beschrieben sind. Proteasen sind im Handel beispielsweise unter den Namen BLAP®, Savinase®, Esperase®, Maxatase®, Optimase®, Alcalase®, Durazym® oder Maxapem® erhältlich. Die einsetzbare Lipase kann aus Humicola lanuginosa, wie beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 258 068, EP 305 216 und EP 341 947 beschrieben, aus Bacillus-Arten, wie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 91/16422 oder der europäischen Patentanmeldung EP 384 717 beschrieben, aus Pseudomonas-Arten, wie 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®, Amano®-Lipase, Toyojozo®-Lipase, Meito®-Lipase und Diosynth®-Lipase im Handel erhältlich. Geeignete Amylasen sind beispielsweise unter den Namen Maxamyl® und Termamyl® handelsüblich. Die einsetzbare Cellulase kann ein aus Bakterien oder Pilzen gewinnbares Enzym sein, welches ein pH-Optimum vorzugsweise im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich von 6 bis 9,5 aufweist. Derartige Cellulasen sind beispielsweise aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 31 17 250, DE 32 07 825, DE 32 07 847, DE 33 22 950 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 265 832, EP 269 977, EP 270 974, EP 273 125 sowie EP 339 550 bekannt.

[0041] Zu den gegebenenfalls, insbesondere in flüssigen erfindungsgemäßen Mitteln vorhandenen üblichen Enzymstabilisatoren gehören Aminoalkohole, beispielsweise Mono-, Di-, Triethanol- und -propanolamin und deren Mischungen, niedere Carbonsäuren, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 376 705 und EP 378 261 bekannt, Borsäure beziehungsweise Alkaliborate, Borsäure-Carbonsäure-Kombinationen, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 451 921 bekannt, Borsäureester, wie beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 93/11215 oder der europäischen Patentanmeldung EP 511 456 bekannt, Boronsäurederivate, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP-583 536 bekannt, Calciumsalze, beispielsweise die aus der europäischen Patentschrift EP 28 865 bekannte Ca-Ameisensäure-Kombination, Magnesiumsalze, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 378 262 bekannt, und/oder schwefelhaltige Reduktionsmittel, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 080 748 oder EP 080 223 bekannt.

[0042] Zu den geeigneten Schauminhibitoren gehören langkettige Seifen, insbesondere Behenseife, Fettsäureamide, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse, Organopolysiloxane und deren Gemische, die darüberhinaus mikrofeine, gegebenenfalls silanierte oder anderweitig hydrophobierte Kieselsäure enthalten können. Zum Einsatz in partikelförmigen Mitteln sind derartige Schauminhibitoren vorzugsweise an granulare, wasserlösliche Trägersubstanzen gebunden, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 34 36 194, den europäischen Patentanmeldungen EP 262 588, EP 301 414, EP 309 931 oder der europäischen Patentschrift EP 150 386 beschrieben.

[0043] Ferner kann ein erfindungsgemäßes Mittel Vergrauungsinhibitoren enthalten. Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen der Fasern zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel teilhydrolysierte Stärke. Na-Car-

boxymethylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische werden bevorzugt eingesetzt.

[0044] Eine weitere Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Mittels 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.-%. Die 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 Alkalosalze, insbesondere als Natriumsalze, vorliegen. Derartige Bleichmittel sind in Waschmitteln, welche eine erfindungsgemäße Wirkstoffkombination 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. Die fakultativ vorhandene Komponente der Bleichaktivatoren umfaßt die üblicherweise verwendeten N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acyierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylhexylendiamin, acyierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril, N-acyierte Hydantoin, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-isomannoyl-phenolsulfonat, und acyierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose. 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 Tetraacetylhexylendiamin 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, und/oder 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, 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.

[0045] In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das erfindungsgemäße Mittel als Pulver vor und enthält neben der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% anorganischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, 2,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% Bleichmittel, bis zu 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-% Bleichaktivator und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalcarbonat und/oder -sulfat.

[0046] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält ein derartiges pulverförmiges Mittel, insbesondere zur Verwendung als Feinwaschmittel, 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% anorganischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, 4 Gew.-% bis 24 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% synthetisches Aniontensid, bis zu 65 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 30 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalcarbonat und/oder -sulfat, und weder Bleichmittel noch Bleichaktivator.

[0047] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform umfaßt ein flüssiges Mittel, enthaltend 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% wasserunlöslichen anorganischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 12 Gew.-% Seife und bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% Wasser und/oder wassermischbares Lösungsmittel.

Beispiele

Beispiel 1

[0048] Die erfindungsgemäßen Tensid-Soil Release Polymer (SRP)-Kombinationen wurden auf ihren Soil Release Effekt gegen Kombinationen von linearem Alkylbenzolsulfonat bzw. Alkylsulfat mit SRP untersucht.

[0049] Dazu wurden wäßrige Lösungen aus 1,0 g/l bzw. 0,5 g/l der jeweiligen Tenside und 0,06 g/l eines Soil Release Polymeren hergestellt und mit diesen Lösungen Polyester WFK 30 A Testgewebe (Wäschereiforschungsanstalt Krefeld) vorgewaschen.

Die so vorbehandelten Gewebe wurden getrocknet und mit gebrauchtem Motorenöl angeschmutzt. Nach einer Einwirkzeit von 1 Stunde wurden die Testlappen mit denselben Tensid/Soil Release Polymer-Lösungen gewaschen. Anschließend wurden die Remissionen der Testgewebe gemessen.

[0050] Als Vergleich wurden die Testgewebe mit den Tensidlösungen ohne Zusatz eines Soil Release Polymeren bzw. mit dem Soil Release Polymeren ohne Anwesenheit eines Tensids gewaschen und die Remissionen bestimmt.

[0051] Alle Konzentrationsangaben beziehen sich auf den jeweiligen Wirkstoff.

Soil Release Polymer I (SRP I):

[0052] Soil Release Polymere, hergestellt wie weiter unten angegeben, verwendet in der jeweils in der Tabelle ange-

gebenen Menge.

Soil Release Polymer II (SRP II):

- 5 [0053] Soil Release Polymer ®Repel-O-Tex SRP 4, Fa. Rhône-Poulenc, verwendet in der jeweils in der Tabelle angegebenen Menge.

Herstellvorschrift für Soil Release Polymer I (SRPI)

- 10 [0054] In einem 1-l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, 20 cm Vigreux-Kolonne mit Claisen-Brücke, Innenthermometer und Gaseinleitungsrohr werden 194,2 g Dimethylterephthalat, 39,8 g Ethylenglykol, 90,6 g 1,2-Propylenglykol, 0,37 g wasserfreies Natriumacetat und 0,19 g Titanitetraisopropylat vorgelegt. Dann wird mit Stickstoff inertisiert und innerhalb einer halben Stunde auf 165 - 167°C erhitzt. Innerhalb von weiteren 2,5 Stunden wird die Temperatur auf 215 - 220°C erhöht. Bei ca. 165°C Innentemperatur beginnt die Umesterung und somit die Destillation von Methanol. Nach ca. 5
15 Stunden sind > 98 % der zu erwartenden Methanolmenge abdestilliert. Der Ansatz wird auf ca. 80°C abgekühlt, dann werden 72,0 g Methylpolyethylen glykol 750, 91,2 g Methylpolyethylen glykol 1820 und 387,5g Polyethylen glykol 1500 zugegeben. Der Kolben wird wiederum inertisiert und auf 200 - 220°C aufgeheizt, dann wird im Verlaufe von ca. 1 Stunde der Druck auf 5 mbar abgesenkt und bei 220 - 240°C weitere 2 bis 5 Stunden kondensiert, wobei ein Gemisch aus Ethylenglykol und 1,2-Propylenglykol abdestilliert. Nach Beendigung der Kondensation wird mit Stickstoff belüftet und abgekühlt. Das Produkt erstarrt beim Abkühlen auf Raumtemperatur zu einer festen Masse.
20 Ausbeute 730 g.

Tabelle 1: Waschbedingungen

Waschmaschine:	Linitest
Wasserhärte:	20° dH
Flottenverhältnis:	1 : 40
Waschtemperatur:	40 °C
Waschzeit:	30 Min.
Soil Release Polymer Konz.:	0,06 g/l
Tensidkonzentrationen:	0,5 und 1,0 g/l

35

Tabelle 2 Waschergebnisse mit den erfindungsgemäßen Tensid/Soil Release Polymerkombinationen: 500 ppm Tensid/60 ppm SRP I

	Remissionen (%)		
Tensid	500 ppm Tensid ohne Zusatz von SRP I	60 ppm SRP I ohne Tensid	500 ppm Tensid plus 60 ppm SRP I
Marlon A 350	15,7	29,1	19,9
Sulfopon 1218 G-F	17,1	27,7	30,7
Hostapur SAS 30	16,8	27,4	35,1

50

Tabelle 3 Waschergebnisse mit den erfindungsgemäßen Tensid / Soil Release Polymerkombinationen: 1000 ppm Tensid/60 ppm SRP I

	Remissionen (%)		
Tensid	1000 ppm Tensid ohne Zusatz von SRP I	60 ppm SRP I ohne Tensid	1000 ppm Tensid plus 60 ppm SRP I
Marlon A 350	17,5	29,13	18,3
Sulfopon 1218 G-F	17,4	27,7	30,6

(fortgesetzt)

	Remissionen (%)			
5	Tensid Hostapur SAS 30 Hostapur OS flüssig	1000 ppm Tensid ohne Zusatz von SRP I 17,7 20,9	60 ppm SRP I ohne Tensid 27,4 28,3	1000 ppm Tensid plus 60 ppm SRP I 35,4 34,9

10

Tabelle 4 Waschergebnisse mit den erfindungsgemäßen Tensid / Soil Release Polymerkombinationen: 1000 ppm Tensid/60 ppm SRP II

	Remissionen (%)			
15	Tensid Marlon A 350 Sulfopon 1218 G-F Hostapur SAS 30 Hostapur OS flüssig	1000 ppm Tensid ohne Zusatz von SRP II 17,5 17,4 17,7 20,9	60 ppm SRP II ohne Tensid 25,6 25,6 25,6 25,6	1000 ppm Tensid plus 60 ppm SRP II 20,7 26,6 28,8 30,7

25 Beispiel 2

[0055] Das Soil Release Polymer I gemäß Beispiel 1 wurde in eine Flüssigwaschmittelformulierung eingearbeitet, die als Aniontensid Hostapur SAS 60 bzw. Hostapur OS flüssig und als Vergleich Marlon A 350 enthielt. Polyestergewebe WFK 30 A wurde vergleichend mit den Waschmitteln vorgewaschen, getrocknet, mit Motorenöl angeschmutzt und nach einer Einwirkzeit von einer Stunde mit jeweils denselben Waschmitteln, wie in der Vorwäsche, gewaschen.

30 Die Waschmittelkonzentration betrug 6 g/l.

Anschließend wurde die Schmutzentfernung über die Messung der Remission bestimmt. Zum Vergleich wurden die Waschversuche ohne den Zusatz des Soil Release Polymers durchgeführt.

Die Waschbedingungen waren die gleichen wie in Beispiel 1.

35

Tabelle 5 Zusammensetzung der Flüssigwaschmittel in Gew.-%.

	Flüssigwaschmittel	Formulierung I	Formulierung II	Formulierung III
40	Marlon A 350	20,4		
45	Hostapur SAS 60		17,0	
50	Hostapur OS flüssig			24,2
55	Genapol OA 080	6,0	6,0	6,0
	Fettsäuremischung Cocos/Olein	14,0	14,0	14,0
	KOH, 85 %ig	2,6	2,6	2,6
	Triethanolamin	2,0	2,0	2,0
	Tri-Na-citratdihydrat	5,0	5,0	5,0
	Dequest 2066	4,0	4,0	4,0
	1,2-Propylenglykol	5,0	5,0	5,0
	Ethanol	3,0	3,0	3,0
	Soil Release Polymer	1,0	1,0	1,0
	Wasser	ad 100	ad 100	ad 100

Tabelle 6 Waschergebnisse mit den Formulierungen I, II und III

	Remissionen (%)
Formulierung I ohne SRP	22,7
Formulierung I mit SRP	32,4
Formulierung II ohne SRP	21,8
Formulierung II mit SRP	37,4
Formulierung III ohne SRP	24,1
Formulierung III mit SRP	38,6

Beispiel 3

[0056] Das Soil Release Polymer I gemäß Beispiel 1 wurde in ein Waschpulver eingearbeitet, welches als Aniontensid Hostapur SAS 60 und als Vergleich Marlon A 350 enthielt.

Anschließend wurden mit diesen, wie in Beispiel 2 beschrieben, Waschversuche an Polyestergewebe WFK 30A durchgeführt.

Die Waschpulverkonzentration betrug 6 g/l.

Zum Vergleich wurden die Waschversuche auch ohne Zusatz dieses Soil Release Polymers durchgeführt.

Tabelle 7 Zusammensetzung der Waschpulver in Gew.-%

Waschpulver	Formulierung I	Formulierung II
Marlon A 350	9,6	
Hostapur SAS 60		8,0
Genapol LA 070	5,1	5,1
Seife	3,6	3,6
Zeolith A	32,1	32,1
SKS-6	3,4	3,4
Soda	11,7	11,7
Natriumsulfat	23,4	23,4
Na-Salz eines Copolymerisats aus Acryl- und Maleinsäure	5,1	5,1
Carboxymethylcellulose	1,3	1,3
EDTA	0,2	0,2
Wasser, Schauminhibitor	ad 100	ad 100
Enzyme (Protease, Amylase)	0,9	0,9
Soil Release Polymer	1,0	1,0

Tabelle 8 Waschergebnis mit den Waschpulvern I und II

Waschpulver	Remission (%)
Formulierung I ohne SRP	26,4
Formulierung I mit SRP	31,2
Formulierung II ohne SRP	26,5
Formulierung II mit SRP	36,2

Beispiel 4

[0057] Das Soil Release Polymer I (SRP I) gemäß Beispiel 1 wurde in ein zweites Waschpulver eingearbeitet, welches als Aniontensid Hostapur SAS 93-G und als Vergleich Marlon ARL enthielt.

5 Anschließend wurden hiermit Waschversuche an Polyestergewebe WFK 30 A durchgeführt, wie in Beispiel 2 beschrieben.

Die Waschpulverkonzentration betrug 6 g/l.

Zum Vergleich wurden die Waschversuche auch ohne Zusatz dieses Soil Release Polymers durchgeführt.

10 Tabelle 9 Zusammensetzung der Waschpulver in Gew.-%

Waschpulver	Formulierung III	Formulierung IV
Marion ARL	10	
Hostapur SAS 93-G		8,6
Genapol OA 040	4	4
Genapol OA 080	4	4
Natriumcarbonat	11	11
Natriumsulfat	7	8,4
Zeolith A	24	24
Zitronensäure	5	5
Sokalan CP 5	6	6
Percarbonat	20	20
TAED	5	5
Schauminhibitor	1	1
Enzyme (Protease, Amylase)	2	2
Soil Release Polymer	1	1

35 Tabelle 10 Waschergebnis mit den Waschpulvern III und IV

Waschpulver	Remission (%)
Formulierung III ohne SRP	27,2
Formulierung III mit SRP	35,1
Formulierung IV ohne SRP	27,2
Formulierung IV mit SRP	41,8

45 [0058] Verzeichnis der verwendeten Handelsnamen

Marlon® A 350	lineares C ₁₀ -C ₁₂ -Alkylbenzolsulfonat,
Hüls AG	Na-Salz, 50 %ig
Sulfopon® 1218 G-F	C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkoholsulfat, 90 %ig
50 Henkel KGaA	
Hostapur® SAS 30 / Clariant GmbH	sekundäres C ₁₃ -C ₁₇ -n-Alkansulfonat-Natriumsalz, 30 %ig
Hostapur® SAS 60...	n-Alkansulfonat-Natriumsalz, 60 %ig
Hostapur® OS flüssig	C ₁₄ -C ₁₆ -alpha-Olefinsulfonat-Natriumsalz,
Clariant GmbH	42 %ig
55 Repel-O-Tex® SRP 4 /	Ethylenglykol-Polyethylenglykol-Terephthalsäure
Rhöne-Poulenc	Copolymer zu 70 %, Rest Natriumsulfat und Natriumaluminiumsilikat

(fortgesetzt)

	Genapol® OA 040 Clariant GmbH	C ₁₄ -C ₁₅ -Oxoalkoholoxethylat mit 3 EO
5	Genapol® OA 080 Clariant GmbH	C ₁₄ -C ₁₅ -Oxoalkoholethoxylat mit 8EO, 100 %ig
	Dequest® 2066 Monsanto	25 %ige wäßrige Lösung des Heptanatrium- salzes der Diethylentriamin-penta-(methylen-phosphonsäure)
10	Genapol® LA 070 / Clariant GmbH	C _{12/14} -Fettalkoholethoxylat mit 7EO, 100 %ig
	SKS-6 / Clariant GmbH	krist. Natriumschichtsilikat
	Marlon® ARL Hüls AG	lineares C ₁₀ -C ₁₂ -Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz, 80 %ig
15	Hostapur® SAS 93 G Clariant GmbH	sek. C ₁₃ -C ₁₇ -n-Alkansulfonat-Natriumsalz, 93 %ig
	TAED	Tetraacetylenthylendiamin
20	Sokalan® CP5 BASF	Na-Salz eines Copolymerisats aus Acryl- und Maleinsäure

25 **Patentansprüche**

1. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend eine Wirkstoffkombination aus schmutzabweisendem Polymer und Alkan-sulfonat und/oder α -Olefinsulfonat, **dadurch gekennzeichnet, daß** das schmutzablösende Polymer ein Oligoester ist erhältlich aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und/oder deren Methylestern, aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder deren Anhydriden, aliphatischen substituierten Dicarbonsäuren, Propylenglykol, Polyethylenglykolen, Alkylpolyethylenglykolen, Polyethylenglykolbenzoësäureester, Polyethylenglykolsulfobenzoesäure-ester sowie gegebenenfalls Alkanolaminen.
2. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Gewichtsverhältnis von schmutzablösevermögendem Polymer zur Summe von Alkansulfonat und/oder α -Olefinsulfonat 1:25 bis 1:2 beträgt.
3. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie 5 bis 50 Gew.-% der Wirkstoff-kombination enthalten.

40 **Claims**

1. A detergent and cleaner comprising an active ingredient combination of a soil-repellent polymer and alkanesulfonate and/or α -olefinsulfonate, wherein the soil-release polymer is an oligoester obtainable from terephthalic acid, isophthalic acid, sulfoisophthalic acid and/or the methyl esters thereof, aliphatic dicarboxylic acids and/or anhydrides thereof, aliphatic substituted dicarboxylic acids, propylene glycol, polyethylene glycols, alkyl polyethylene glycols, polyethylene glycol benzoic esters, polyethylene glycol sulfobenzoic esters and if appropriate alkanol amines.
2. The detergent and cleaner as claimed in claim 1, wherein the weight ratio of soil-release polymer to the total amount of alkanesulfonate and/or α -olefinsulfonate is from 1:25 to 1:2.
3. The detergent and cleaner as claimed in claim 1, comprising from 5 to 50% by weight of the active ingredient combination.

Revendications

1. Produits détergents et nettoyants, contenant une combinaison de matières actives, constituée d'un polymère anti-salissure et d'un alcanesulfonate et/ou d'un α -oléfinesulfonate, **caractérisés en ce que** le polymère d'enlèvement des salissures est un oligoester, pouvant être obtenu à partir d'acide téraphthalique, d'acide isophthalique, d'acide sulfoisophthalique et/ou de leurs esters méthyliques, d'acides dicarboxyliques aliphatiques et/ou de leurs anhydrides, d'acides dicarboxyliques aliphatiques substitués, de propylèneglycol, de polyéthylèneglycols, d'alkylpolyéthylène-glycols, d'esters de l'acide benzoïque du polyéthylèneglycol, d'esters de l'acide sulfobenzoïque du polyéthylène-glycol, et éventuellement d'alcanolamines.
- 10 2. Produits détergents et nettoyants selon la revendication 1, **caractérisés en ce que** le rapport en poids du polymère à pouvoir d'enlèvement des salissures à la somme de l'alcane sulfonate et/ou de l' α -oléfine-sulfonate est de 1:25 à 1:2.
- 15 3. Produits détergents et nettoyants selon la revendication 1, **caractérisés en ce qu'ils** contiennent 5 à 50 % en poids de la combinaison de matières actives.

20

25

30

35

40

45

50

55