

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

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

17. August 2017 (17.08.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2017/137295 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 3/00 (2006.01) *C11D 3/22* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/052188

(22) Internationales Anmeldedatum:

2. Februar 2017 (02.02.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2016 202 143.5

12. Februar 2016 (12.02.2016) DE

(71) Anmelder: **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE];
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: **KROPF, Christian**; Zwirmerweg 57, 40724
Hilden (DE). **JANSSEN, Frank**; Grünebergstraße 19,
51103 Köln (DE). **JOB, Mareile**; Glückstr. 21, 51375
Leverkusen (DE). **JUNKES, Christa**; An der Garather
Motte 6, 40595 Düsseldorf (DE). **VON KATHEN, Anja**;
Meckelstr. 68, 42287 Wuppertal (DE). **HEINZE, Thomas**;
Kösener Straße 13, 07743 Jena (DE). **GANSKE, Kristin**;
Lutherstraße 91, 07743 Jena (DE).

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

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: 6-DESOXY-6-AMINO-CELLULOSES AS SOIL RELEASE AGENTS

(54) Bezeichnung : 6-DESOXY-6-AMINO-CELLULOSEN ALS SCHMUTZABLÖSEVERMÖGENDE WIRKSTOFFE

(57) Abstract: The aim of the invention is to improve the cleaning performance of washing agents during laundering of textiles. This is substantially achieved by using 6-desoxy-6-amino-celluloses.

(57) Zusammenfassung: Die Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien sollte verbessert werden. Dies gelang im Wesentlichen durch den Einsatz von 6-Desoxy-6-amino-cellulosen.



WO 2017/137295 A1

6-Desoxy-6-amino-cellulosen als schmutzablösevermögende Wirkstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter schmutzablösevermögender Wirkstoffe zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien.

Waschmittel enthalten neben den für den Waschprozess unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschlösungsmittel 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. Gleiches gilt sinngemäß auch für Reinigungsmittel für harte Oberflächen. 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.

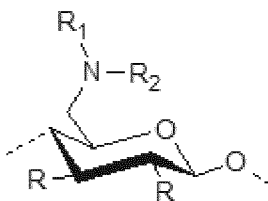
Wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit zu Polyesterfasern bei Textilien aus diesem Material besonders wirksame schmutzablösevermögende Wirkstoffe sind Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten wie Terephthalsäure oder Sulfoisophthalsäure, Alkylenglykoleinheiten wie Ethylenglykol oder Propylenglykol und Polyalkylenglykoleinheiten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

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 insbesondere fettigen Anschmutzungen auf insbesondere derartigen Textilien besser wirksamen schmutzablösevermögenden Wirkstoffen besteht.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe durch die Verwendung von bestimmten Cellulosederivaten gelöst werden kann.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 00/18860 A1 ist die Wiederaufbauwirkung von dort so genannten Celluloseestern, bei denen es sich auch um Cellulosecarbamate handeln kann, auf Textilien bekannt. Diese soll vermutlich darauf beruhen, dass sich die Celluloseester auf die geschädigten Textilstellen ablagern, durch Abspaltung der reaktiven Esterfunktionalität mit der Faser reagieren und dadurch die Schadstellen durch Cellulose verstärken. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 00/18861 A1 ist bekannt, dass derartige Celluloseester die Affinität von auf ein Substrat, wie eine Faser, abzulagerndem Material für das Substrat verstärken. Die internationale Patentanmeldung WO 01/72937 A1 betrifft die Verringerung von Farbstoffverlusten beim Waschen gefärbter Textilien durch den Einsatz derartiger Celluloseester. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 01/72944 A1 ist die Eignung derartiger Celluloseether zur Verstärkung der Ablagerung von Duftstoffen auf Textilien bekannt, und aus der Patentanmeldung GB 2 360 791 A ist bekannt, dass sie durch ihre Ablagerung auf Textilien zur Gewebeweichheit beitragen.

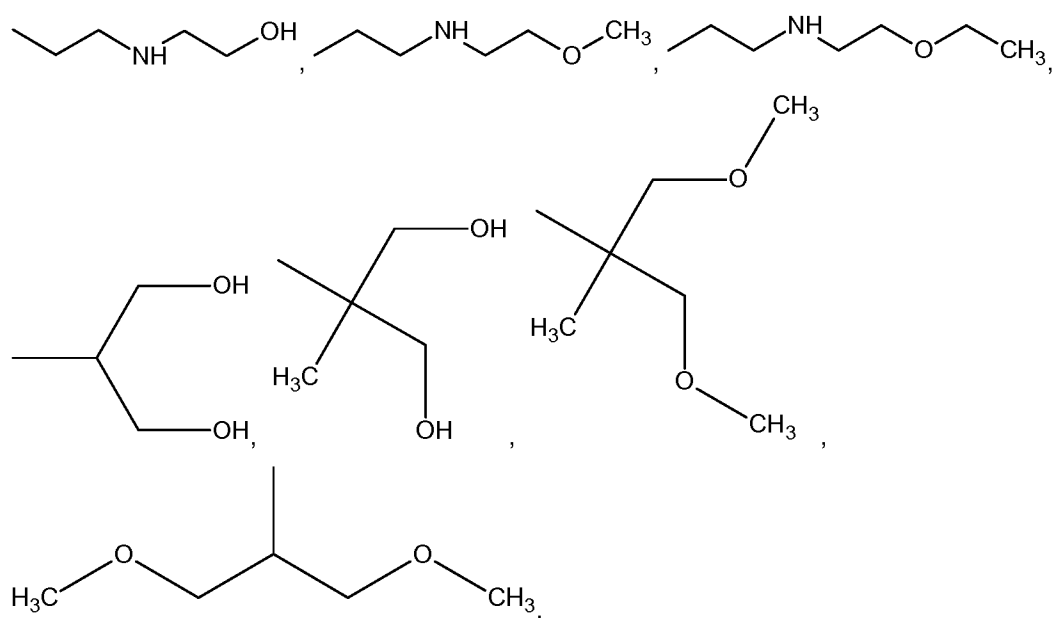
Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Cellulosederivaten, die eine modifizierte Anhydroglukoseeinheit der allgemeinen Formel I enthalten,



in der die Reste R unabhängig voneinander für H, OR¹, OC(O)R¹, O(CH₂)_nCOOX, O(CH₂)_nSO₃X mit n=1-4 oder p-Toluolsulfonat stehen und X für H oder ein Alkalimetallion steht, und R¹ und R² unabhängig voneinander für -H, Aryl-, geradkettige oder verzweigte Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppen stehen, die mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen, insbesondere Hydroxygruppen, Carbonsäuregruppen und/oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein können,

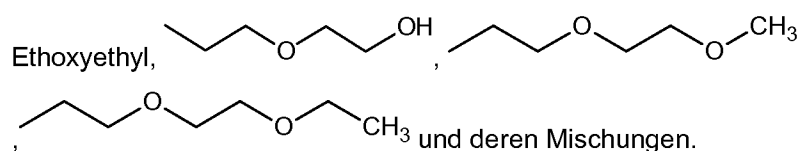
wobei die genannten Säuren auch ganz oder teilweise in Salzform vorliegen können, und/oder in denen ein C-Atom oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch Heteroatome, wie N, O oder S, ersetzt sein können, oder R^1 und R^2 zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 4 bis 7 gliedrigen aliphatischen oder aromatischen Ring ausbilden, der neben dem genannten N-Atom ein oder mehrere weitere Heteroatome, wie N, O oder S, aufweisen kann, zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien.

6-Desoxy-6-amino-cellulosen sind durch bekannte Herstellverfahren zugänglich, zum Beispiel durch eine zweistufige Synthese bestehend aus der Umsetzung von Cellulose mit p-Toluolsulfonsäure-chlorid, wie beschrieben in Angew. Makromol. Chem. 238 (1996) 143-163, zu Cellulosesotylaten und anschließender Aminolyse der Tosylate mit Aminen des Typs $H-NR^1R^2$ zu den entsprechenden 6-Amino-6-amino-cellulosederivaten. Anschließend können gegebenenfalls noch vorhandene Tosylgruppen vollständig oder zumindest anteilig hydrolytisch (was zu Verbindungen, die Gruppen mit $R = OH$ enthalten, führt) oder durch Substitution mit Hydridionen (was zu Verbindungen, die Gruppen mit $R = H$ enthalten, führt) entfernt werden, insbesondere falls die Reaktion der ersten Stufe zu Tosylierungen an anderer Stelle als an der OH-Gruppe in Position 6 der cellulosischen Anhydroglukoseeinheiten geführt haben sollte. Falls man nicht von Cellulose, sondern von entsprechend substituierter Cellulose ausgeht, sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit $R \neq H$ und $R \neq OH$ analog erhältlich; diese können auch aus dem nach dem oben erstgenannten Schritt anfallenden Cellulosesotylat und Umsetzung dessen freier OH-Gruppen mit Alkylierungs- oder Veresterungsreagenzien in bekannter Weise erhalten werden. Modifizierte Anhydroglukoseeinheiten der allgemeinen Formel I sind bevorzugt solche, in denen R^1 und R^2 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus H, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl,



$-(C_2H_4O)_n-H$, $-(C_2H_4O)_n-CH_3$, $-(C_2H_4O)_n-C_2H_5$, $-(C_3H_6O)_n-H$, $-(C_3H_6O)_n-CH_3$, $-(C_3H_6O)_n-C_2H_5$ mit

jeweils $n = 1$ bis 20, insbesondere 2 bis 10, und deren Mischungen. In bevorzugten Einheiten der allgemeinen Formel I ist $R^1 = H$ und $R^2 \neq H$. Auch bevorzugte Gruppen $-NR^1R^2$ leiten sich ab von Aminoalkoholen wie zum Beispiel 2-Aminoethanol, 3-Aminopropanol, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, N-2-(2-Hydroxyethyl)ethylendiamin, (2-Methoxyethyl)methylamin, (2-Ethoxyethyl)methylamin, 2-Amino-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, Tris-(hydroxymethyl)aminomethan, N-Amino-Morpholin, N-Aminoalkyl-Morpholin, mehrfach alkoxylierten und insbesondere ethoxylierten Aminen, Anilin, das gewünschtenfalls am Ring substituiert sein kann, Benzylamin, das gewünschtenfalls am Ring substituiert sein kann wie beispielsweise p-Aminobenzylamin, und Mischungen aus diesen. Auch bevorzugte Gruppen $-NR^1R^2$, bei denen R^1 und R^2 zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 4 bis 7 gliedrigen aliphatischen oder aromatischen Ring, insbesondere einen 5 oder 6 gliedrigen Ring, ausbilden, leiten sich ab von Tetrahydropyrrrol, Piperidin, Oxazolidin, Morpholin, Imidazolidin, Piperazin, Thiazolidin, Tetrahydro-1,4-Thiazin, und Mischungen aus diesen. Zu besonders bevorzugten Gruppen R^1 und/oder R^2 gehören Methyl, Ethyl, Propyl, 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl,



Neben der modifizierten Anhydroglukoseeinheit der allgemeinen Formel I enthält das erfindungsgemäß zu verwendende Cellulosederivat 1,4- β -glykosidisch mit diesem verknüpfte von der 6-Desoxy-6-amino-Modifikation freie Anhydroglukoseeinheiten, die unsubstituiert sein können oder ebenfalls so modifiziert sind, dass sie bis auf die fehlende 6-Desoxy-6-amino-Modifikation der allgemeinen Formel I entsprechen. Gewünschtenfalls können wie in den Einheiten der Formel (I) auch in den von 6-Amino-Substituenten freien Anhydroglukoseeinheiten O-Substituenten R^1 und/oder R^2 tragen, zu denen beispielsweise Alkylgruppen wie Methyl- oder Ethylgruppen, Hydroxyalkylgruppen wie Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylgruppen oder Oligoethoxyethyl- oder Oligopropoxypropylgruppen, Carboxyalkylgruppen wie Carboxymethyl- oder Carboxyethylgruppen, Aminoalkylgruppen wie Aminoethyl- oder Trimethylammoniummethylgruppen, Sulfoalkylgruppen wie Sulfoethyl- oder Sulfopropylgruppen, Estergruppen wie Essigsäure-, β -Aminopropionsäure-, Glykolsäure-, Malonsäure- oder p-Toluolsulfonsäureestergruppen, gehören, vorhanden sein. Der durchschnittliche Substitutionsgrad bezogen auf den Anteil an 6-Amino-Gruppen (DS_{Amin}) im erfindungsgemäß zu verwendenden Cellulosederivat liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 1, insbesondere 0,2 bis 0,8. Der durchschnittliche Substitutionsgrad bezogen auf den Anteil an 2- oder 3-Tosyl-Gruppen (DS_{Tosyl}) im erfindungsgemäß zu verwendenden Cellulosederivat liegt vorzugsweise nicht über 0,5, insbesondere im Bereich von 0 bis 0,25. Falls Substituenten an O-Atomen der Anhydroglukoseeinheiten vorhanden sind, liegt der durchschnittliche Substitutionsgrad, bezogen auf den Anteil derartiger Gruppen, vorzugsweise unter 1 und insbesondere unterhalb des Substitutionsgrades für die 6-Desoxy-6-amino-Gruppen. In Ausführungsformen der Erfindung sind

im erfindungsgemäß zu verwendenden Cellulosederivat keine über die Einführung der 6-Desoxy-6-amino-Gruppe und gegebenenfalls der Tosylat-Gruppe hinausgehenden Modifikationen enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Waschen von Textilien, bei dem ein Waschmittel und ein schmutzablösevermögender Wirkstoff in Form eines oben definierten Cellulosederivats 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. Das Verfahren besteht im Wesentlichen darin, ein reinigungsbedürftiges Textil oder zumindest den verschmutzten Teil von dessen Oberfläche mit einer wässrigen Zubereitung in Kontakt zu bringen, die das oben definierte Cellulosederivat enthält, die wässrige Zubereitung eine gewisse Zeit auf das Textil oder zumindest den verschmutzten Teil von dessen Oberfläche einwirken zu lassen und die wässrige Zubereitung zu entfernen, beispielsweise durch Ausspülen des Textils mit Wasser.

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 Gegenwart von Wasser 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 Soil Release-Wirkstoffs ergebender. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform erfolgt hierbei die Zugabe des erfindungswesentlichen Wirkstoffs im Weichspülgang der insbesondere maschinellen Textilwäsche.

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.

Überdies wurde beobachtet, dass bei Anwesenheit der erfindungswesentlichen Cellulosederivate im Waschprozess eine geringere Wiederablagerung von bereits vom Textil abgelöstem Schmutz auf das gereinigte Textil stattfindet, so dass die in Gegenwart eines erfindungswesentlichen Cellulosederivats gewaschenen Textilien deutlich geringer Vergrauen als solche, die in Abwesenheit des erfindungswesentlichen Cellulosederivats gewaschen wurden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der oben definierten Cellulosederivate zur Reduzierung der Vergrauung von Textilien beim Waschen.

Die erfindungsgemäßen Verwendungen können 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. Weitere Gegenstände der Erfindung sind daher Waschmittel, die oben definierte Cellulosederivate enthalten.

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 Waschmittels erfolgten Waschgang zum Einsatz kommt, oder es als Bestandteil des Wäschenachbehandlungsmittels, insbesondere eines Weichspülers, einbringt. Bei diesem Aspekt der Erfindung kann das vor dem Wäschenachbehandlungsmittel zum Einsatz kommende Waschmittel ebenfalls einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthalten, kann jedoch auch frei von diesem sein.

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. Die Einsatzkonzentration des Cellulosederivats in der Waschflotte beträgt vorzugsweise 0,0001 g/l bis 1 g/l, insbesondere 0,001 g/l bis 0,2 g/l.

Mittel, die einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff in Form des genannten Cellulosederivats 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 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 Gew.-% bis 3 Gew.-%, eingesetzt, wobei sich diese und die folgenden Mengenangaben auf das gesamte Mittel beziehen, wenn nicht anders angegeben.

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 oxidierter 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.

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 Dodecandipersäure oder Phthaloylaminoperoxycaprinsäure, 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 Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoluril, N-acylierte Hydantoinne, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natriumisononanoylphenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose, sowie kationische Nitrilderivate wie Trimethylammoniumacetonitril-Salze. Die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Persauerstoffverbindungen bei der Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen beziehungsweise granuliert worden sein, wobei mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylethylendiamin 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.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein 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.-%.

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

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.

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.

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, vorzugs-

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

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

Gewünschtenfalls können die Mittel auch Betaine und/oder kationische Tenside enthalten, die - falls vorhanden - vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 7 Gew.-% eingesetzt werden. Unter diesen sind die unten diskutierten Esterquats besonders bevorzugt.

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.-%.

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 oder Acrylat, und Maleinsäure oder 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.

Derartige organische Buildersubstanzen sind vorzugsweise in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, Mitteln eingesetzt.

Als wasserunlösliche, wasserdispersierbare 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 nm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 nm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm. Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO_2 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 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 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 $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 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 ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) 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.

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

Zusätzlich können die Mittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzyme, Enzymstabilisatoren, Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Aminopolycarbonsäuren, Aminohydroxypolycarbonsäuren, 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.

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 suspendierter Form vor.

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

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.

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

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.

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.

Möglich ist auch die Verwendung einer Kombination aus einem erfindungswesentlichen schmutzablösevermögenden Wirkstoff mit einem schmutzablösevermögenden Polymer aus einer Dicar-

bonsäure 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.

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 Monomerdioleinheiten $\text{-O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{-}$ als auch Polymerdioleinheiten $\text{-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{-}$ vor. Das molare 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 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 Alkylen- und Alkenylendicarbonsäuren wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure. Zu den bevorzugten Diolen $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$ gehören solche, in denen R^{11} Wasserstoff und a eine Zahl von 2 bis 6 ist, und solche, in denen a den Wert 2 aufweist und R^{11} 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 $\text{HO-CH}_2\text{-CHR}^{11}\text{-OH}$, in der R^{11} die obengenannte Bedeutung besitzt, besonders bevorzugt. Beispiele für Diolkom-

ponenten 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.

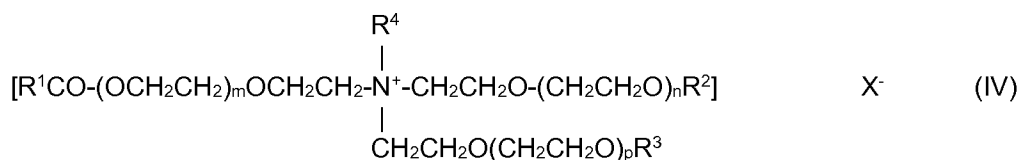
Gewünschtenfalls können diese wie oben beschrieben zusammengesetzten Polyester auch endgruppenverschlossen sein, wobei als Endgruppen Alkylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen und Ester von Monocarbonsäuren in Frage kommen. Den über Esterbindungen gebundenen Endgruppen können Alkyl-, Alkenyl- und Arylmonocarbonsäuren 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-, m- 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.

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.

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

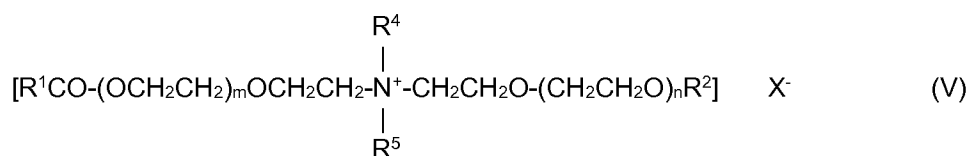
erhalten kann, beispielsweise indem man Triethanolamin in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Fettsäuren partiell verestert, Luft durchleitet und anschließend mit Dimethylsulfat oder Ethylenoxid quaterniert. Auch die Herstellung fester Esterquats ist bekannt, bei der man die Quaternierung von Triethanolaminestern in Gegenwart von geeigneten Dispergatoren, vorzugsweise Fettalkoholen, durchführt.

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



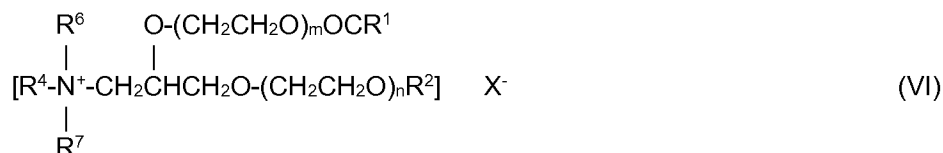
in der R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R^1CO , R^4 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H}$ -Gruppe, m , n und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, q für Zahlen von 1 bis 12 und X für ein ladungsausgleichendes Anion wie Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. 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 $\text{C}_{12/18}$ -Kokosfettsäuren und insbesondere teilgehärtete $\text{C}_{16/18}$ -Talg- beziehungsweise Palmfettsäuren sowie elaidinsäure-reiche $\text{C}_{16/18}$ -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 $\text{C}_{16/18}$ -Talg- bzw. Palmfettsäure (Iodzahl 0 bis 40) ab. Quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (IV), in der R^1CO für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^2 für R^1CO , R^3 für Wasserstoff, R^4 für eine Methylgruppe, m , n und p für 0 und X für Methylsulfat steht, haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen.

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



in der R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder R^1CO , R^4 und R^5 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.

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



in der R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder R^1CO , R^4 , R^6 und R^7 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.

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.

Esterquats werden vorzugsweise in Mengen von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Wäschenaachbehandlungsmittel, verwendet. Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäß verwendeten Wäschenaachbehandlungsmittel 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: Herstellung von 6-Desoxy-6-amino-cellulosen

a) Synthese von ω -Methoxyethylaminocellulose (Wirkstoff I)

50 g Tosylcellulose (185 mmol), gelöst in 1 L DMSO wurden mit 50 mL 2-Methoxyethylamin (575 mmol) unter Rühren versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf 100 °C erwärmt und nach einer Reaktionszeit von 6 h das Produkt in 6 L 2-Propanol gefällt und der Niederschlag mittels einer G3-Fritte abgetrennt. Der Feststoff wurde dreimal mit 1,5 L 2-Propanol gewaschen. Anschließend löste man das Produkt in 1 L destillierten Wasser auf. Die Lösung wurde durch azeotrope Destillation bei 80 mbar von Rückständen an 2-Propanol befreit. Danach wurde die Lösung mit dem Anionenaustauscher IRA-410 (Cl-Form) versetzt und bei Raumtemperatur 18 h gerührt. Der Anionenaustauscher wurde abfiltriert und die wässrige Lösung lyophilisiert (8 Tage, -55 °C, 0,36 mbar).

Ausbeute: 28 g (72 %)

FT-IR (KBr): 3412 cm^{-1} v (OH) 2894 cm^{-1} v (CH) 1646 cm^{-1} v (N-H) 1597 cm^{-1} v (C=C) 1456 cm^{-1} v (CH₂/CH₃) 1366 cm^{-1} v_{as} (SO₂) 1160 cm^{-1} v_s (SO₂) 1069 cm^{-1} v (C-O-C)

¹H-NMR [DMSO-*d*₆, 250 MHz]: 7,77 ppm – 7,42 ppm (H_{arom,t}) 5,38 ppm – 3,76 ppm (H1-H6 und OH) 3,38 ppm (OCH₃) 3,05 ppm (CH₂) 2,70 ppm (CH₂) 2,40 ppm (CH_{3,t})

¹³C-NMR [DMSO-*d*₆, 250 MHz]: 130,0 ppm (C-H_m) 128,2 ppm (C-H_o) 103,0 ppm (C-1) 100,9 ppm (C-1') 82,4 ppm 80,8 ppm 75,2 ppm 73,6 ppm (C-2-C-5) 71,8 ppm 71,5 ppm (CH₂) 60,6 ppm (C-6) 58,4 ppm (OCH₃) 49,7 ppm 48,8 ppm (CH₂) 21,6 ppm (CH_{3,t})

Elementaranalyse: C 44,60 % H 6,83 % N 3,39 % S 1,33 %

DS_{EA, Tosyl}: 0,08 DS_{EA, Amin}: 0,49

b) Synthese von ω -Methoxyethylmethylaminocellulose (Wirkstoff II)

50 g Tosylcellulose (180 mmol) wurden in 850 mL DMSO aufgelöst. Zu der klaren Lösung gab man 59,8 mL 2-Methoxyethylmethylamin (550 mmol) zu. Die Reaktionslösung wurde 6 h bei 100 °C gerührt. Anschließend fällte man das Produkt in 7 L Aceton. Der Feststoff wurde über eine G3-Fritte separiert und 3mal mit 1,5 L Aceton gewaschen. Nach dem Auflösen des Produktes in 1 L destilliertem Wasser wurden durch azeotrope Destillation bei 80 mbar Lösungsmittelrückstände entfernt. Der Anionenaustauscher IRA-410 (Cl-Form) wurde zugegeben und die Mischung bei

Raumtemperatur 18 h gerührt, anschließend wurde der Anionenaustauscher abfiltriert und die wässrige Lösung lyophilisiert (6 Tage, -55 °C, 0,36 mbar).

Ausbeute: 20 g (54 %)

FT-IR: 3325 cm^{-1} v (OH) 2880 cm^{-1} v (CH) 1638 cm^{-1} v (N-H) 1455 cm^{-1} v (CH₂/CH₃) 1363 cm^{-1} v_{as} (SO₂) 1061 cm^{-1} v (C-O-C)

¹H-NMR [DMSO-*d*₆, 250 MHz]: 7,78 ppm – 7,44 ppm (H_{arom,t}) 5,42 ppm – 3,78 ppm (H1-H6 und OH) 3,37 ppm (OCH₃) 3,07 ppm (CH₂) 2,66 ppm (CH₂) 2,31 ppm (CH₃)

¹³C-NMR [DMSO-*d*₆, 250 MHz]: 129,6 ppm (C-H_m) 127,7 ppm (C-H_o) 102,6 ppm (C-1') 79,4 ppm 74,7 ppm 73,2 ppm 72,2 ppm (C-2-C-5) 69,7 ppm (CH₂) 59,9 ppm (C-6_t) 58,0 ppm (OCH₃) 56,5 ppm (CH₂) 42,9 ppm (CH₃) 21,1 ppm (CH_{3,t})

Elementaranalyse: C 39,09 % H 5,85 % N 2,47 % S 0,92 %

DS_{EA,Tosyl}: 0,06 DS_{EA, Amin}: 0,34

Beispiel 2: Mittel

In Tabelle 1 ist die Zusammensetzung (Inhaltsstoffe in Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel) der erfindungsgemäßen Waschmittel M1, M2 und M3 und des von einem entsprechenden Wirkstoff freien Mittels V1 angegeben:

Tabelle 1: Zusammensetzung

	V1	M1	M2	M3
C ₉₋₁₃ Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz	6	6	6	6
Natriumlaurylethersulfat mit 2 EO	8	8	8	8
C ₁₂₋₁₄ -Fettalkohol mit 7 EO	6	6	6	6
C ₁₂₋₁₈ -Fettsäure, Na-Salz	3	3	3	3
NaOH	2	2	2	2
Citronensäure	2	2	2	2
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Na-Salz	0,2	0,2	0,2	0,2

Enzyme, Farbstoff, opt. Aufheller, Alkohole, Borsäure	5	5	5	5
Wirkstoff I ^{a)}	-	1	1,5	-
Wirkstoff II ^{b)}	-	-	-	1,5
Wasser	auf 100			

a) Aus Beispiel 1a; $R^1 = H$ und $R^2 = \text{Methoxyethyl}$ mit $DS_{\text{Amin}} = 0,49$ und $DS_{\text{Tosyl}} = 0,08$

b) Aus Beispiel 1b; $R^1 = \text{Methyl}$ und $R^2 = \text{Methoxyethyl}$ mit $DS_{\text{Amin}} = 0,34$ und $DS_{\text{Tosyl}} = 0,06$

Beispiel 3: Vergrauung

Die Mittel V1 oder M1 wurden in einer Waschmaschine Miele® W 1714 (Baumwollwaschprogramm, 40 °C; Wasserhärte 16°dH; standardisierter Schmutzträger; Dosierung 70 g des jeweiligen Mittels pro Waschgang) getestet. Zum Einsatz kamen neben Füllwäsche auf eine Beladung von 3,5 kg die in der Tabelle aufgeführten Materialien (jeweils 8 Textilstücke in der Größe 20 x 40 cm).

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die Helligkeitswerte (Y-Werte) der Materialien nach 3 Wäschen unter den angegebenen Bedingungen mit dem jeweiligen Mittel angegeben.

Tabelle 2: Helligkeitswerte

Textil / Mittel	V1	M1
WFK 10A	77,0	78,1
WFK 12A frottier	70,5	73,6
EMPA 221	77,2	78,3
T-Shirt (100 % Baumwolle)	76,3	77,4

Man erkennt, dass bei Einsatz des erfindungsgemäßen Mittels die Materialien weniger vergrauen als bei Einsatz des Mittels, dem der erfindungswesentliche Wirkstoff fehlt.

Beispiel 4

Saubere Textilien aus Polyester (für Anschmutzungen A bis E) oder Baumwolle (für Anschmutzungen F bis H) wurden in einer Waschmaschine Miele® W 1514 bei 40°C mit jeweils 17 l Wasser von 16°dH pro Waschgang mit dem in Beispiel 2 angegebenen Waschmittel V1 oder mit den ebenfalls

dort angegebenen Waschmitteln M2 oder M3 in einer Dosierung von jeweils 4,1 g/l Waschlauge 3 Mal gewaschen und anschließend luftgetrocknet. Danach erfolgte die Applizierung standardisierter Anschmutzungen (A: Staub/Hautfett; B: schwarze Schuhcreme; C: Motoröl; D: Schmalz; E: Lippenstift; F: Make up; G: Schmalz; Mascara) auf die Testtextilien sowie eine Alterung der Anschmutzungen über 7 Tage. Die so vorbereiteten Textilien wurden unter den oben genannten Bedingungen bei einer Füllmenge von 3,5 kg (saubere Füllwäsche plus Testtextilien) erneut mit dem Waschmittel gewaschen. Die Auswertung erfolgte colorimetrisch; in Tabelle 2 sind die Mittelwerte der Differenzen der Unterschiede der Helligkeitswerte vor und nach dem Waschen zwischen den Mitteln M2 oder M3 und V1 ($\Delta\Delta Y$ -Werte) aus 6-fach-Bestimmungen angegeben.

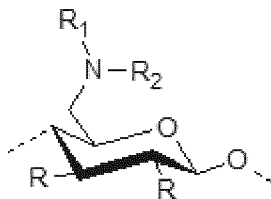
Tabelle 2: Helligkeitswertunterschiede $\Delta\Delta Y$

Anschmutzung / Mittel	M2	M3
A	8,3	11,2
B	17,0	13,7
C	4,9	3,9
D	2,4	2,4
E	5,1	5,5
F	6,5	5,7
G	3,1	n.b.
H	n.b.	6,4

n.b. : nicht bestimmt

Patentansprüche

1. Verwendung von Cellulosederivaten, die eine modifizierte Anhydroglukoseeinheit der allgemeinen Formel I enthalten,



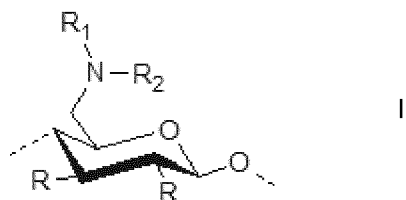
I

in der die Reste R unabhängig voneinander für H, OR¹, OC(O)R¹, O(CH₂)_nCOOX, O(CH₂)_nSO₃X mit n=1-4 oder p-Toluolsulfonat stehen und X für H oder ein Alkalimetallion steht, und

R¹ und R² unabhängig voneinander für -H, Aryl-, geradkettige oder verzweigte Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppen stehen, die mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen, insbesondere Hydroxygruppen, Carbonsäuregruppen und/oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein können, wobei die genannten Säuren auch ganz oder teilweise in Salzform vorliegen können, und/oder in denen ein C-Atom oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch Heteroatome, wie N, O oder S, ersetzt sein können, oder R¹ und R² zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 4 bis 7 gliedrigen aliphatischen oder aromatischen Ring ausbilden, der neben dem genannten N-Atom ein oder mehrere weitere Heteroatome, wie N, O oder S, aufweisen kann,

zur Verstärkung der Reinigungsleistung gegenüber Anschmutzungen von Waschmitteln beim Waschen von Textilien.

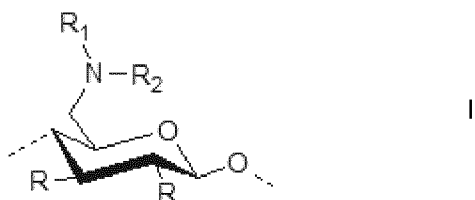
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Textilien bei Anwesenheit des Wirkstoffs gewaschen und/oder nachbehandelt worden waren, bevor sie mit der Anschmutzung versehen wurden.
3. Verwendung von Cellulosederivaten, die eine modifizierte Anhydroglukoseeinheit der allgemeinen Formel I enthalten,



in der die Reste R unabhängig voneinander für H, OR¹, OC(O)R¹, O(CH₂)_nCOOX, O(CH₂)_nSO₃X mit n=1-4 oder p-Toluolsulfonat stehen und X für H oder ein Alkalimetallion steht, und

R¹ und R² unabhängig voneinander für -H, Aryl-, geradkettige oder verzweigte Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppen stehen, die mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen, insbesondere Hydroxygruppen, Carbonsäuregruppen und/oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein können, wobei die genannten Säuren auch ganz oder teilweise in Salzform vorliegen können, und/oder in denen ein C-Atom oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch Heteroatome, wie N, O oder S, ersetzt sein können, oder R¹ und R² zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 4 bis 7 gliedrigen aliphatischen oder aromatischen Ring ausbilden, der neben dem genannten N-Atom ein oder mehrere weitere Heteroatome, wie N, O oder S, aufweisen kann, zur Reduzierung der Vergrauung von Textilien beim Waschen.

4. Verfahren zum Waschen von Textilien, bei dem ein Waschmittel und ein Cellulosederivat, das eine modifizierte Anhydroglukoseeinheit der allgemeinen Formel I enthält,

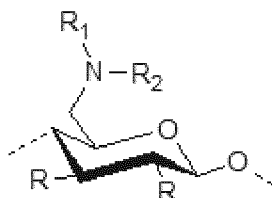


in der die Reste R unabhängig voneinander für H, OR¹, OC(O)R¹, O(CH₂)_nCOOX, O(CH₂)_nSO₃X mit n=1-4 oder p-Toluolsulfonat stehen und X für H oder ein Alkalimetallion steht, und

R¹ und R² unabhängig voneinander für -H, Aryl-, geradkettige oder verzweigte Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppen stehen, die mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen, insbesondere Hydroxygruppen, Carbonsäuregruppen und/oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein können, wobei die genannten Säuren auch ganz oder teilweise in Salzform vorliegen

können, und/oder in denen ein C-Atom oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch Heteroatome, wie N, O oder S, ersetzt sein können, oder R^1 und R^2 zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 4 bis 7 gliedrigen aliphatischen oder aromatischen Ring ausbilden, der neben dem genannten N-Atom ein oder mehrere weitere Heteroatome, wie N, O oder S, aufweisen kann, zum Einsatz kommen.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Einsatzkonzentration des Cellulosederivats in der Waschflotte 0,0001 g/l bis 1 g/l, insbesondere 0,001 g/l bis 0,2 g/l beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass man es unter Einsatz eines Waschmittels, enthaltend das Cellulosederivat, durchführt.
7. Verfahren zum Waschen von Textilien nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man es unter Einsatz eines Wäschenaachbehandlungsmittels, insbesondere Weichspülmittels, enthaltend das Cellulosederivat, durchführt.
8. Waschmittel, enthaltend ein Cellulosederivat, das eine modifizierte Anhydroglukoseeinheit der allgemeinen Formel I enthält,



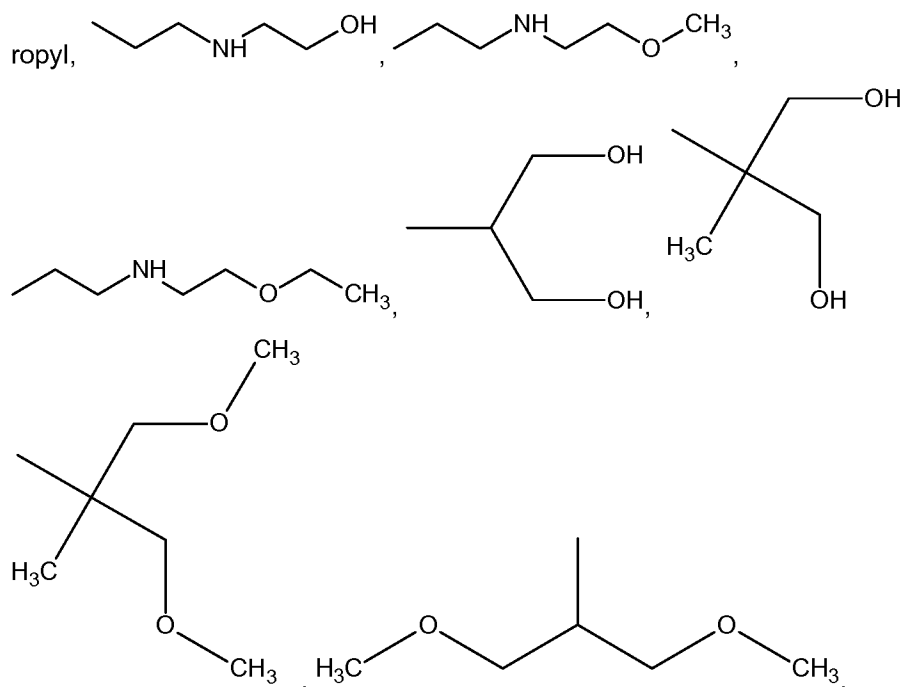
I

in der die Reste R unabhängig voneinander für H, OR^1 , $OC(O)R^1$, $O(CH_2)_nCOOX$, $O(CH_2)_nSO_3X$ mit $n=1-4$ oder p-Toluolsulfonat stehen und X für H oder ein Alkalimetallion steht, und

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für -H, Aryl-, geradkettige oder verzweigte Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppen stehen, die mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen, insbesondere Hydroxygruppen, Carbonsäuregruppen und/oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein können, wobei die genannten Säuren auch ganz oder teilweise in Salzform vorliegen können, und/oder in denen ein C-Atom oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch Heteroatome, wie N, O oder S, ersetzt sein können, oder R^1 und R^2 zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 4 bis 7 gliedrigen aliphatischen oder aromatischen Ring aus-

bilden, der neben dem genannten N-Atom ein oder mehrere weitere Heteroatome, wie N, O oder S, aufweisen kann.

9. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es das Cellulosederivat in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 3 Gew.-% enthält.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, oder Mittel nach Anspruch 8 oder 9 dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel I R^1 und R^2 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus H, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl,



$-(C_2H_4)_n-OH$, $-(C_2H_4)_n-OCH_3$, $-(C_2H_4)_n-OC_2H_5$, $-(C_3H_6)_n-OH$, $-(C_3H_6O)_n-OCH_3$, $-(C_3H_6O)_n-OC_2H_5$ mit jeweils $n = 1$ bis 20, insbesondere 2 bis 10, und deren Mischungen oder R^1 und R^2 zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5 bis 6 gliedrigen aliphatischen Ring ausbilden ausgewählt aus Tetrahydropyrrol, Piperidin, Oxazolidin, Morpholin, Imidazolidin, Piperazin, Thiazolidin, Tetrahydro-1,4-Thiazin und Mischungen aus diesen; und/oder dass der durchschnittliche Substitutionsgrad bezogen auf den Anteil an 6-Amino-Gruppen (DS_{Amin}) im Cellulosederivat im Bereich von 0,1 bis 1, insbesondere 0,2 bis 0,8 liegt; und/oder der durchschnittliche Substitutionsgrad bezogen auf den Anteil an 2- oder 3-Tosyl-Gruppen (DS_{Tosyl}) im Cellulosederivat nicht über 0,5, insbesondere im Bereich von 0 bis 0,25 liegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/052188

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D3/00 C11D3/22
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C11D C08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 473 097 C (IG FARBENINDUSTRIE AG) 12 March 1929 (1929-03-12) claims; examples -----	8-10
X	GB 495 097 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 4 November 1938 (1938-11-04) claims; examples -----	8-10
X	US 2014/316128 A1 (GRANSTRÖM MARI [DE] ET AL) 23 October 2014 (2014-10-23) paragraphs [0208], [0213], [0002], [0008], [0010], [0012] -----	8
A	US 2010/075887 A1 (WANG XIAORU JENNY [US] ET AL) 25 March 2010 (2010-03-25) paragraph [0005]; claims; examples -----	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 April 2017

Date of mailing of the international search report

18/04/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pfannenstein, Heide

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/052188

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 473097	C	12-03-1929	NONE
GB 495097	A	04-11-1938	NONE
US 2014316128	A1	23-10-2014	CN 103987733 A 13-08-2014
		EP 2766401 A1 20-08-2014	
		JP 2014532106 A 04-12-2014	
		KR 20140077153 A 23-06-2014	
		US 2014316128 A1 23-10-2014	
		WO 2013053630 A1 18-04-2013	
US 2010075887	A1	25-03-2010	BR PI0918535 A2 08-12-2015
		CA 2733242 A1 25-03-2010	
		CN 102159694 A 17-08-2011	
		EP 2350246 A1 03-08-2011	
		JP 2012503081 A 02-02-2012	
		US 2010075887 A1 25-03-2010	
		WO 2010033745 A1 25-03-2010	
		ZA 201101923 B 29-08-2012	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C11D3/00 C11D3/22
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C11D C08B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 473 097 C (IG FARBENINDUSTRIE AG) 12. März 1929 (1929-03-12) Ansprüche; Beispiele -----	8-10
X	GB 495 097 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 4. November 1938 (1938-11-04) Ansprüche; Beispiele -----	8-10
X	US 2014/316128 A1 (GRANSTRÖM MARI [DE] ET AL) 23. Oktober 2014 (2014-10-23) Absätze [0208], [0213], [0002], [0008], [0010], [0012] -----	8
A	US 2010/075887 A1 (WANG XIAORU JENNY [US] ET AL) 25. März 2010 (2010-03-25) Absatz [0005]; Ansprüche; Beispiele -----	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. April 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/04/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pfannenstein, Heide

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/052188

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 473097	C	12-03-1929	KEINE
GB 495097	A	04-11-1938	KEINE
US 2014316128	A1	23-10-2014	CN 103987733 A 13-08-2014
		EP 2766401 A1	20-08-2014
		JP 2014532106 A	04-12-2014
		KR 20140077153 A	23-06-2014
		US 2014316128 A1	23-10-2014
		WO 2013053630 A1	18-04-2013
US 2010075887	A1	25-03-2010	BR PI0918535 A2 08-12-2015
		CA 2733242 A1	25-03-2010
		CN 102159694 A	17-08-2011
		EP 2350246 A1	03-08-2011
		JP 2012503081 A	02-02-2012
		US 2010075887 A1	25-03-2010
		WO 2010033745 A1	25-03-2010
		ZA 201101923 B	29-08-2012