



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 3/37, 3/00, C08G 69/26, 69/40</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/06100</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. März 1995 (02.03.95)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02724</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 16. August 1994 (16.08.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 43 28 254.7 23. August 1993 (23.08.93) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÖLLER, Thomas [DE/DE]; Göppinger Strasse 4, D-40593 Düsseldorf (DE). LIPHARD, Maria [DE/DE]; Hülsbergstrasse 19, D-45279 Essen (DE). FISCHER, Herbert [DE/DE]; Neustädter Weg 29, D-40229 Düsseldorf (DE). SCHAMBIL, Fred [DE/DE]; Niederstrasse 96, D-40789 Monheim (DE). BLOCK, Christian [DE/DE]; Domstrasse 41, D-50668 Köln (DE). POCHANDKE, Winfried [DE/DE]; Hegelstrasse 19, D-40789 Monheim (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: FADE INHIBITORS FOR DETERGENTS</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFÄRBUNGSINHIBITOREN FÜR WASCHMITTEL</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The transfer of dye which occurs when coloured articles are put in the same wash with white articles or with other, differently coloured articles, especially brightly coloured ones, can be prevented by using a water-soluble or water-dispersible polymer with amide groups as a fade-inhibiting additive to detergents, said polymer being obtainable by polycondensation of a dicarboxylic acid with a diamine. Particularly suitable is a water-soluble polymer with amide groups obtainable through polycondensation of a dicarboxylic acid with a secondary diamine or a mixture consisting of 50 to 99.9 mol % secondary diamine and 0.1 to 50 mol % primary diamine.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Farbstoffübertragung bei der gemeinsamen Wäsche von farbigen und weißen beziehungsweise andersgefärbten, insbesondere hellfarbigen Textilien kann durch die Verwendung eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymers mit Amidgruppen, welches durch Polykondensation einer Dicarbonsäure mit einem Diamin erhältlich ist, als verfärbungsinhibierender Zusatz in Wasch- oder Textilbehandlungsmitteln verhindert werden. Besonders brauchbar ist ein wasserlösliches Polymer mit Amidgruppen, welches durch Polykondensation einer Dicarbonsäure mit einem sekundären Diamin oder einer Mischung aus 50 Mol-% bis 99,9 Mol-% sekundärem Diamin und 0,1 Mol-% bis 50 Mol-% primärem Diamin erhältlich ist.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Verfärbungsinhibitoren für Waschmittel"

Die vorliegende Erfindung betrifft wasserlösliche Polymere vom Polyamid-Typ mit verfärbungsinhibierender Wirkung, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, die Verwendung wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Polymere vom Polyamid-Typ als verfärbungsinhibierende Zusätze in Wasch- oder Textilbehandlungsmitteln und ein zum Waschen von farbigen Textilien geeignetes Waschmittel, das zur Verhinderung einer Farbstoffübertragung von farbigen Textilien auf weiße oder hellfarbige Textilien während des gemeinsamen Waschens derartiges Polymer enthält.

Die Farbstoffübertragung bei der gemeinsamen Wäsche von farbigen und weißen beziehungsweise andersgefärbten, insbesondere hellfarbigen Textilien ist ein seit langem bekanntes Problem, für das es bereits einige Lösungsvorschläge gibt, die aber alle nicht voll befriedigen können, weil sie gegenüber einer Reihe von Ausfärbungen beziehungsweise Textilien nur eine geringe Wirkung aufweisen. So ist zum Beispiel aus der deutschen Auslegeschrift DE 22 32 353 ein Mittel bekannt, dessen verfärbungsinhibierender Zusatz Polyvinylpyrrolidon ist. Die deutsche Offenlegungsschrift DE 24 20 561 beschreibt ein Waschmittel mit einer Kombination aus Alkalimetall-Percarbonat und Polyethylenglykol eines bestimmten Molekulargewichts und/oder Polyvinylpyrrolidon. Die deutsche Offenlegungsschrift DE 23 09 099 betrifft ein Mittel mit Anteilen an zwei verschiedenen organischen Verbindungen, die basische Stickstoffatome im Molekül enthalten. In den US-Patentschriften US 4 005 029 und US 4 006 092 sind Mittel beschrieben, die verfärbungsinhibierend wirkende Perverbindungen enthalten.

In der deutschen Offenlegungsschrift DE 30 26 090 wurde vorgeschlagen, zur Verhinderung der Farbstoffübertragung flüssigen Waschmitteln auf Basis von bestimmten nichtionischen Tensiden und textilweichmachenden quartären Ammoniumverbindungen kationische Stärkeether zuzusetzen. In der deutschen Offenlegungsschrift DE 28 28 619 ist ein verfärbungsinhibierendes Waschmittel aus drei verschiedenen Tensid-Typen beschrieben, nämlich 1. nichtionischen Tensiden, 2. zwitterionischen und semipolaren und 3. kationischen Tensiden, die in bestimmten Mengenverhältnissen vorhanden sein müssen.

...

- 2 -

Gegenstand der deutschen Offenlegungsschrift DE 31 24 210 ist ein flüssiges Waschmittel auf Basis nichtionischer und zwitterionischer Tenside; dieses Waschmittel enthält zur Verhinderung der Farbstoffübertragung bestimmte wasserlösliche Polymere. Ein Textilwaschmittel mit einem Gehalt an Acylcyanamidsalzen, nichtionischen Tensiden und gegebenenfalls weiteren üblichen Waschmittelbestandteilen, darunter als Vergrauungsinhibitor wirksame wasserlösliche Kolloide, die sich meist von Cellulose oder Stärke ableiten, ist in der europäischen Patentanmeldung EP 131 137 beschrieben. In der europäischen Patentanmeldung EP 158 260 wird vorgeschlagen, zum möglichst verfärbungsfreien Waschen von farbigen Textilien ein Polyethylenimin-, Polyamin-, Polyaminamid- oder Polyacrylamid-enthaltendes Waschmittel mit bestimmter Niotensidkomponente und Acylcyanamidsalzen einzusetzen. Die deutsche Offenlegungsschrift DE 42 24 762 betrifft die Verwendung von Polymeren bestimmter Pyrrolidone, die eine über Ester- oder Amidgruppen mit dem Pyrrolidonring verknüpfte ungesättigte Funktionalität enthalten, als Farbübertragungsinhibitoren beim Waschen von Textilien. Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 42 35 798 ist die Verwendung bestimmter Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und/oder Vinylimidazol mit stickstoffhaltigen ungesättigten Verbindungen zur Inhibierung der Farbübertragung während des Waschvorgangs bekannt. Auch die farbübertragungsinhibierende Wirkung von Cellulase ist, beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 1220 016, bekannt. In der internationalen Patentanmeldung WO 92/18598 wird vorgeschlagen, diese Wirkung durch die gleichzeitige Anwesenheit von Polyvinylpyrrolidon zu verstärken.

Aus dieser Vielzahl bislang untersuchter Substanzen wird deutlich, daß bisher keine in allen Fällen überzeugende Lösung des Problems gefunden werden konnte. Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß bestimmte wasserlösliche oder unter Anwendungsbedingungen wasserdispergierbare Polyamide besonders gute verfärbungsinhibierende Wirkungen haben.

Gegenstand der Erfindung ist ein als Verfärbungsinhibitor in Waschmitteln für Buntwäsche geeignetes wasserlösliches Polymer mit Amidgruppen, welches durch Polykondensation einer Dicarbonsäure oder eines Dicarbonsäuregemisches mit mindestens einem sekundären Diamin oder einer Mischung aus 50 Mol-% bis 99,9 Mol-%, vorzugsweise 80 Mol-% bis 99 Mol-% sekundärem

...

- 3 -

Diamin und 0,1 Mol-% bis 50 Mol-%, vorzugsweise 1 Mol-% bis 20 Mol-% primärem Diamin erhältlich ist.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Verwendung eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymers mit Amidgruppen, welches durch Polykondensation einer Dicarbonsäure oder eines Dicarbonsäuregemisches mit einem Diamin oder einem Diamingemisch erhältlich ist, als verfärbungsinhibierender Zusatz in Wasch- oder Textilbehandlungsmitteln und ein Waschmittel, das 2 Gew.-% bis 45 Gew.-% Tensid und weitere übliche Bestandteile sowie eine verfärbungsinhibierende Menge eines derartigen Polymers enthält.

Unter dem Begriff "wasserlöslich" ist im Sinne der Erfindung eine Löslichkeit von mindestens 0,1 Gramm des Polymers in 1 Liter destilliertem Wasser bei 20 °C und pH 7 zu verstehen. Bevorzugte Polymere weisen eine Wasserlöslichkeit unter den genannten Bedingungen im Bereich von 0,3 g/l bis 10 g/l, insbesondere von 0,5 g/l bis 5 g/l auf. Wasserunlösliche, aber wasserdispergierbare Polyamide für die erfindungsgemäße Verwendung sind solche, die eine derartige mittlere Korngröße und Korngrößenverteilung aufweisen, daß sie unter Anwendungsbedingungen, das heißt insbesondere in einem maschinellen Waschverfahren, stabil in Wasser beziehungsweise der wäßrigen Waschlösung oder Textilbehandlungsflotte dispergiert werden können. Dies ist normalerweise bei mittleren Teilchengrößen im Bereich von 0,1 µm bis 10 µm, insbesondere von 1 µm bis 8 µm, der Fall, wobei vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% der Polyamidteilchen Teilchengrößen außerhalb des Bereichs von 1 µm bis 8 µm aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Polymere sind vorzugsweise amorph bis höchstens teilkristallin, was sich in ihrer Schmelzenthalpie von normalerweise nicht über 10 J/g, insbesondere unter 5 J/g und besonders bevorzugt unter 1 J/g äußert. Dadurch werden die Polyamide besonders gut wasserlöslich und es kommt zu besonders starken Wechselwirkungen des Polyamids mit freien Farbstoffen, was wahrscheinlich, ohne an diese Erklärung gebunden zu sein, an den bei amorphen Polyamiden wenig ausgeprägten intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen liegt. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen

...

- 4 -

wasserlöslichen Polymere mittlere Molgewichte im Bereich von 1000 bis 40 000, insbesondere von 1200 bis 20 000 auf.

Vorzugsweise ist ein erfindungsgemäßes beziehungsweise erfindungsgemäß verwendbares Polymer erhältlich durch Polykondensation der Dicarbonsäurekomponente mit der Diaminkomponente im molaren Verhältnis von 1,2:1 bis 1:1,3, wobei molare Verhältnisse von 1:1 bis 1:1,2 insbesondere dann bevorzugt sind, wenn kein primäres Diamin bei der Polykondensationsreaktion eingesetzt wird. Besonders gute Verfärbungsinhibierungswirkung weisen nämlich die erfindungsgemäßen Polymeren auf, welche keine freien Carbonsäuregruppen besitzen, so daß bei ihrer Herstellung ein leichter Überschuß an Diamin bevorzugt eingesetzt wird.

Als Dicarbonsäurekomponente wird vorzugsweise eine monomere Dicarbonsäure mit 2 bis 22 C-Atomen, insbesondere 4 bis 8 C-Atomen eingesetzt, wobei auch deren Mischungen geeignet sind. Zu derartigen Dicarbonsäuren gehören insbesondere die gesättigten oder ungesättigten aliphatischen α,ω -Dicarbonsäuren, wie beispielsweise Oxalsäure, Malonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sorbinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Brassylsäure. Brauchbar können jedoch auch cycloaliphatische Dicarbonsäuren, beispielsweise Cyclohexandicarbonsäure, oder aromatische Dicarbonsäuren, beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure sein.

Die Diaminkomponente des erfindungsgemäßen Polymers wird vorzugsweise aus aliphatischen oder cycloaliphatischen sekundären Aminen der allgemeinen Formel $R^1-NH-R-NH-R^2$ ausgewählt, in der R eine Alkylengruppe mit 2 bis 44 C-Atomen, welche gegebenenfalls tertiäre Stickstofffunktionen enthält, oder eine Gruppierung $-C_nH_{2n}-(OC_nH_{2n})_p-$ mit $n = 2-4$ und $p = 1-50$, und R^1 sowie R^2 unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten und/oder die Gruppierung R^1-N-R und/oder die Gruppierung $R-N-R^2$ mindestens einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen gesättigten Ring bildet. Beispiele für derartige sekundäre Diamine sind N,N'-Dimethyl-ethylen-diamin, N,N'-Dimethyl-1,3-diaminopropan, N,N'-Dimethyl-hexamethyldiamin, Piperazin, welches auch substituiert sein kann, und 4,4'-Trimethyldi-piperidin. Bevorzugte sekundäre Diaminkomponente ist gegebenenfalls alkyl-

...

- 5 -

oder aryl-, insbesondere phenyl-substituiertes Piperazin, wobei die Summe der C-Atome in den Substituenten bis zu 22 betragen kann, und/oder ein Diamin, welches zwei über eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 C-Atomen verknüpfte Piperidinringe enthält. Weniger bevorzugt sind aromatische Diamine, beispielsweise N-alkylierte Phenylendiamine, und araliphatische Diamine, beispielsweise N-alkylierte Xylylendiamine.

Die genannten sekundären Diamine können auch in Abmischung mit primären Diaminen zur Herstellung von erfindungsgemäßen beziehungsweise erfindungsgemäß verwendbaren Polymeren eingesetzt werden, wobei zur Herstellung erfindungsgemäßer wasserlöslicher Polymere das molare Verhältnis von sekundärem zu primärem Diamin vorzugsweise 99,5:0,5 bis 75:25, insbesondere 98:2 bis 90:10 beträgt. Die primären Amine werden vorzugsweise unter den aliphatischen oder cycloaliphatischen primären Diaminen der allgemeinen Formel $\text{NH}_2\text{-R-NH}_2$ ausgewählt, in der R eine Alkylengruppe mit 2 bis 44 C-Atomen, welche gegebenenfalls tertiäre Stickstofffunktionen enthält, oder eine Gruppierung $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-(\text{OC}_n\text{H}_{2n})_p-$ mit $n = 2-4$ und $p = 1-50$ bedeuten, wobei α,ω -Diamino-Polyoxyalkylenverbindungen des Typs $\text{H}_2\text{N-C}_2\text{H}_4-(\text{OC}_2\text{H}_4)_p\text{-NH}_2$ und/oder $\text{H}_2\text{N-C}_3\text{H}_6-(\text{OC}_3\text{H}_6)_p\text{-NH}_2$, bei denen p eine Zahl von 1 bis 50, insbesondere von 2 bis 30 ist, besonders bevorzugt sind. Letztgenannte Substanzen sind unter der Bezeichnung Jeffamine^(R) im Handel erhältlich.

Auch der Einsatz entsprechend gemischtwertiger Diamine, das heißt solcher Verbindungen, die im Gerüst den genannten sekundären oder primären Diaminen entsprechen, aber im gleichen Molekül eine primäre Amingruppe und eine sekundäre Amingruppe enthalten, ist möglich. Bei derartigen gemischtwertigen Diaminen kann R in der letztgenannten allgemeinen Formel auch eine Gruppierung $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-(\text{NHC}_n\text{H}_{2n})_p-$ mit $n = 2-4$ und $p = 1-50$ sein. Bevorzugtes gemischtwertiges Diamin ist N-(2-Aminoethyl)-piperazin. Die gemischtwertigen Diamine können, zumindest anteilsweise, die genannten primären und/oder sekundären Diamine ersetzen. Bei der Herstellung erfindungsgemäßer wasserlöslicher Polyamide ist allerdings darauf zu achten, daß derartige gemischtwertige Amine nur in solchen Mengen eingesetzt werden, daß das oben aufgeführte Molverhältnis zwischen primärem und sekundärem Amin in analoger Weise eingehalten wird.

...

Die genannten Polymere können durch Abwandlung bekannter Verfahren, insbesondere durch Schmelzpolykondensation von Diaminen und Dicarbonsäuren oder deren reaktiven Derivaten, zu denen beispielsweise Anhydride, niedere Alkylester und Säurechloride zu rechnen sind, hergestellt werden. Die eingesetzten Monomeren werden dabei in der Regel zunächst, gegebenenfalls in einem Autoklaven, zu Oligomeren vorkondensiert und anschließend wird die Reaktionsmasse unter Abführen der flüchtigen Kondensationsprodukte zu Polymeren umgesetzt. Die Umsetzungen können im allgemeinen in einem Temperaturbereich von 150 °C bis 300 °C stattfinden. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung der verfärbungsinhibierenden Polymere dadurch, daß man Dicarbonsäuren beziehungsweise deren reaktive Derivate, beispielsweise Methyl- oder Ethylester, mit Diaminen in molaren Verhältnissen von 1:1,2 bis 1:1, insbesondere ohne Lösungsmiteinsatz und gegebenenfalls unter Einsatz eines sauren Katalysators, auf eine Temperatur von 150 °C bis 300 °C, insbesondere 180 °C bis 220 °C, gegebenenfalls unter Schutzgasatmosphäre, erhitzt und über eine Zeit von 0,5 Stunden bis 3 Stunden, insbesondere 1 Stunde bis 2 Stunden, bei dieser Temperatur beläßt und anschließend das Reaktionswasser, gegebenenfalls in einem leichten Schutzgasstrom und/oder unter Anlegen von Vakuum, entfernt. So erzeugte wasserlösliche Polyamide können direkt eingesetzt werden, wasserunlösliche Polyamide werden zuvor mittels üblicher Verfahren, insbesondere durch Mahlen mit einer Kugelmühle, in eine feinteilige Form überführt, so daß sie unter Anwendungsbedingungen wasserdispergierbar sind.

Die erfindungsgemäße Verwendung als verfärbungsinhibierender Zusatz betrifft neben den erfindungsgemäßen wasserlöslichen Polyamiden, welche aus sekundären Diaminen herstellbar sind und folglich Amidgruppen ohne H-Atom am Amidstickstoff enthalten, auch die Verwendung entsprechender Polymerer, welche lediglich wasserdispergierbar sind und ausschließlich oder zumindest überwiegend Amidgruppen mit einem H-Atom am Amidstickstoff enthalten, wobei diese aus den obengenannten primären Diaminen stammen. Vorzugsweise wird ein erfindungsgemäßes wasserlösliches Polymer als verfärbungsinhibierender Zusatz in Wasch- oder Textilbehandlungsmitteln verwendet. Derartige Mittel können neben den verfärbungsinhibierenden Polymeren übliche Bestandteile enthalten, zu denen insbesondere Tensid, Builder, Bleichmittel, Bleichaktivator und Enzym gehören. In diesem Zusammenhang ist besonders

...

- 7 -

bemerkenswert, daß die Farbübertragungsinhibitorwirkung der verfärbungsinhibierenden Zusätze gemäß der Erfindung weitaus weniger als das üblicherweise zu diesem Zweck eingesetzte Polyvinylpyrrolidon von der Tensidkomponente, insbesondere von synthetischem Aniontensid mit Sulfat- und/oder Sulfonatgruppen, beeinträchtigt wird.

Ein erfindungsgemäßes Waschmittel enthält vorzugsweise 2 Gew.-% bis 45 Gew.-% Tensid, gewünschtenfalls weitere übliche Bestandteile und eine verfärbungsinhibierende Menge, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 2 Gew.-% Polyamid gemäß der Erfindung.

Geeignete Tenside werden unter den synthetischen Aniontensiden, insbesondere vom Sulfat- oder Sulfonattyp, nichtionischen Tensiden, Kationtensiden und/oder Amphotensiden ausgewählt.

Aniontenside werden vorzugsweise ausgewählt aus der Klasse der Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Sulfofettsäuresalze, Sulfofettsäurealkylester-salze, Alkansulfonate und/ oder Alkylbenzolsulfonate mit linearen C₉- bis C₁₅-Alkylgruppen am Benzolkern. Zu den brauchbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören insbesondere primäre Alkylsulfate mit vorzugsweise linearen Alkylresten mit 10 bis 20 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation besitzen. Besonders geeignet sind die Derivate der linearen Alkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigt-kettiger Analoga, der sogenannten Oxoalkohole. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die Sulfatierungsprodukte primärer Fettalkohole mit linearen Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugte Alkylsulfate enthalten einen Talgalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen Hexadecyl- und Octadecylresten. Die Alkylsulfate 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.

...

- 8 -

Außerdem können die sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, sogenannte Ethersulfate, als Aniontensidkomponente eingesetzt werden. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 2 bis 30, insbesondere 4 bis 10, Ethylenglykol-Gruppen pro Molekül.

Zu den geeigneten Aniontensiden des Sulfonat-Typs gehören neben den Alkylbenzolsulfonaten mit vorzugsweise 9 bis 15 C-Atomen in der insbesondere linearen Alkylkette die durch Umsetzung von Fettsäureestern mit Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisation erhältlichen Sulfoester, insbesondere die sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die von diesen ableitbaren Sulfofettsäuresalze. Bei den Alkansulfonaten handelt es sich um Substanzen, die durch Sulfoxidation von Kohlenwasserstoffen, welche vorzugsweise 10 bis 20 C-Atome enthalten, gewonnen werden. Dabei entstehen in der Regel Produkte mit statistischer Verteilung der Sulfonsäure-Substituenten, die gewünschtenfalls in bekannter Weise getrennt werden können. Für erfindungsgemäße Mittel sind sekundäre Alkansulfonate mit 12 bis 17 C-Atomen besonders geeignet. Als Kationen kommen in allen Fällen der genannten Aniontenside insbesondere solche aus der Gruppe der Alkaliionen, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumionen in Betracht.

Zu den in Frage kommenden nichtionischen Tensiden gehören insbesondere Alkylglykoside, Fettsäurepolyhydroxyamide, beispielsweise Glucamide, wie sie zum Beispiel in der internationalen Patentanmeldung WO 92/06984 hergestellt werden, und die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate und/oder Propoxylate von Alkoholen, Alkylaminen, vicinalen Diolen und/oder Carbonsäureamiden, die Alkylgruppen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, besitzen. Der Alkoxylierungsgrad dieser Verbindungen liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Auch Produkte, die durch Alkoxylierung von Fettsäurealkylestern mit 1 bis 4 C-Atomen im Esterteil nach dem Verfahren der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 herstellbar sind, kommen in Frage. Bevorzugt sind unter den Carbonsäureamidabkömmlingen die Ethanolamid-

...

Derivate von Alkansäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 16 C-Atomen. Zu den in Frage kommenden Alkoholalkoxylaten gehören die Ethoxylate und/oder Propoxylate von linearen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere zur Herstellung verwendbarer Alkoxy-late eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die Ethoxylate primärer Alkohole mit linearen Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Auch der Einsatz entsprechender Alkoxy-late von ein- oder mehrfach ungesättigten Fettalkoholen, zu denen beispielsweise Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Gadoleylalkohol und Erucaalkohol gehört, ist möglich.

Die als nichtionische Tensidkomponente für erfindungsgemäße Mittel geeigneten Alkylglykoside 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 den Glykosidkomponenten derartiger Alkylglykoside 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 als analytisch zu ermittelnde Größe auch gebrochene Zahlenwerte annehmen kann und in der Regel bei Werten zwischen 1 und 10, bei den vorzugsweise eingesetzten Alkylglykosiden unter einem Wert von 1,5, insbesondere zwischen 1,2 und 1,4, liegt. Bevorzugter Monomer-Baustein ist wegen der guten Verfügbarkeit Glucose. Der Alkylteil derartiger Alkylglykoside stammt bevorzugt ebenfalls aus leicht zugänglichen Derivaten nachwachsender Rohstoffe, insbesondere aus obengenannten Fettalkoholen, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Alkylglykoside eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die primären Alkohole mit linearen Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders geeignete Alkylglykoside enthalten einen Kokosfett-

...

- 10 -

alkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen Dodecyl- und Tetradecylresten.

Falls ein erfindungsgemäßes Mittel Kationtenside enthalten soll, werden diese vorzugsweise unter den quaternären Ammoniumverbindungen mit mindestens einer langkettigen Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen ausgewählt. Unter diesen sind Substanzen mit zwei langkettigen und zwei kurzkettigen, jeweils 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkylketten am Stickstoffatom wegen ihrer bekannten textilweichmachenden Eigenschaft besonders bevorzugt. Als Gegenanion besitzen derartige Kationtenside üblicherweise ein Halogenid-anion, insbesondere Chlorid oder Bromid, oder ein Schwefelsäurehalbester-anion, insbesondere Methosulfat oder Ethosulfat, obwohl auch quaternäre Ammoniumverbindungen mit Anionen, die den obengenannten synthetischen Aniontensiden entsprechen, einsetzbar sind. Kationtenside sind bevorzugt in flüssigen erfindungsgemäßen Mitteln enthalten.

Amphotenside werden vorzugsweise unter den Derivaten tertiärer oder quaternärer aliphatischer Amine ausgewählt, deren aliphatische Reste geradkettig oder verzweigt sein können und von denen einer eine Carboxy-, Sulfo-, Phosphono-, Sulfato- oder Phosphato-Gruppe trägt. Beispiele für derartige Verbindungen sind N,N-Dimethyl-N-tetradecyl-glycin, N,N-Dimethyl-N-hexadecyl-glycin, N,N-Dimethyl-N-octadecyl-glycin, 3-(Dimethyl-dodecylammonio)1-propanulfonat und die handelsüblichen, unter den Bezeichnungen Dehyton(R) AB, CB, G und K (Hersteller Henkel) vertriebenen Amphotenside.

Zusätzlich zu den genannten Tensiden können die erfindungsgemäßen Mittel bis zu 20 Gew.-% Seife, das heißt ein Alkali- oder Ammoniumsalz einer C₈- bis C₂₂-Carbonsäure, enthalten. In pulverförmigen erfindungsgemäßen Mitteln wird bei Seifengehalten von mindestens 1 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-% ein besonders gutes Einspülverhalten der Mittel beobachtet. Derartige Seifengehalte sind daher und auch wegen der schaumregulierenden Wirkung besonders bevorzugt. In flüssigen, insbesondere in wasserfreien, erfindungsgemäßen Mitteln, sind die Kalium- oder Alkanolammonium-Carbonsäuresalze, beispielsweise von Mono-, Di- oder Triethanol- oder -propanolamin, bevorzugte Seifen. Insbesondere in letztgenannten Mitteln ist auch der Einsatz der freien, das heißt nicht neutralisierten Fettsäuren möglich.

...

Als Builderkomponente in erfindungsgemäßen Waschmitteln können übliche wasserlösliche oder wasserunlösliche, anorganische und/oder organische Buildermaterialien eingesetzt werden. Unter den anorganischen Buildersubstanzen sind Zeolithe und Silikate bevorzugt. Der feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith vom A-Typ in Waschmittelqualität. Geeignet sind auch Gemische aus Zeolith NaA und NaX, wobei der Anteil des Zeoliths NaX in derartigen Gemischen zweckmäßigerweise unter 30 % liegt. Sie weisen normalerweise keine Teilchen größer als 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe kleiner als 10 µm. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Meßmethode: Fraunhofer-Beugung; Mittelwert der Volumenverteilung), bevorzugt zwischen 1,5 und 4,5 µm, insbesondere zwischen 2,0 und 4,0 µm auf. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentanmeldung 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g. Der Gehalt der Mittel an feinteiligem, insbesondere kristallinem, hydratisiertem Zeolith beträgt vorzugsweise 30 bis 65 Gew.-% und insbesondere 32 bis 45 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Der Zeolith weist im allgemeinen einen Wassergehalt von 17 bis 25 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% auf. Zusätzlich oder stattdessen verwendbare Alkalisilikate 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^(R) im Handel erhältlich. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1+y}\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, in denen M für Natrium steht, x 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. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung 164 514 beschrieben. 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, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung W091/08171 beschrieben ist. Der Gehalt der Mittel an Alkalisilikaten beträgt vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Das Gewichtsverhältnis von Zeolith zu amorphem Silikat, jeweils bezogen

...

auf wasserfreie Aktivsubstanz, beträgt vorzugsweise 4:1 bis 10:1. Die kristallinen Schichtsilikate werden vorzugsweise in Mengen von 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 7 Gew.-% eingesetzt, wobei das Gewichtsverhältnis von Zeolith zu kristallinem Schichtsilikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, mindestens 5:1 beträgt. 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.

Als organische Builderkomponenten kommen polymere Carboxylate beziehungsweise polymere Carbonsäuren mit einer relativen Molekülmasse von mindestens 350 in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere in Form der Natrium- und/oder Kaliumsalze, in Betracht, wie oxidierte Polysaccharide gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 93/08251, Polyacrylate, Polyhydroxyacrylate, Polymethacrylate, Polymaleate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid, vorzugsweise solche aus 50 bis 70 % Acrylsäure und 50 bis 10 % Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 bis 100000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als polymere Carboxylate beziehungsweise Carbonsäuren 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 bzw. dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von der (Meth-)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer bzw. dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure, vorzugsweise einer C₄-C₈-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure 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 bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat zu Maleinsäure bzw. 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 bzw. 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 bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 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 Sollbruchstellen in dem Polymer eingebaut, die für die Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Die eingesetzten Terpolymere lassen sich nach jedem der bekannten und üblichen Verfahren herstellen. Bevorzugt werden auch solche Terpolymere eingesetzt, die entweder vollständig oder zumindest partiell, insbesondere zu mehr als 50 %, bezogen auf die vorhandenen Carboxylgruppen, neutralisiert sind. Besonders bevorzugte Terpolymere werden nach einem Verfahren hergestellt, das in den deutschen Patentanmeldungen DE 42 21 381 und DE 43 00 772 beschrieben sind.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können zusätzlich gewünschtenfalls Bleichmittel enthalten, obwohl sie zum Einsatz in der Wäsche von farbigen Textilien vorzugsweise frei von Bleichmitteln sind. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat (NaBO₂ · H₂O₂ · 3 H₂O) und das -monohydrat

...

($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$) besondere Bedeutung. Es sind aber auch andere H_2O_2 liefernde Borate brauchbar, z.B. der Perborax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$. Diese Verbindungen können teilweise oder vollständig durch andere Aktivsauerstoffträger, insbesondere durch Peroxyhydrate, wie Peroxycarbonate ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$), Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate, Harnstoff- H_2O_2 - oder Melamin- H_2O_2 -Verbindungen sowie durch persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxyphthalate, Diperazelaensäure oder Diperdodekandisäure ersetzt werden.

Um beim Waschen bei Temperaturen unterhalb 80°C , insbesondere im Bereich von 40 bis 60°C , eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die bleichmittelhaltigen Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N, N'-tetraacylierte Diamine, wie N,N,N',N'-Tetraacetyl-ethylendiamin, ferner Carbonsäureanhydride, wie Benzoesäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid, und Ester von Polyolen, wie Glucosepentaacetat. Zur Einarbeitung in feste Waschmittel kann der Bleichaktivator in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen oder, gegebenenfalls unter Einsatz von Granulierungsmitteln, granuliert worden sein und gewünschtenfalls weitere Zusatzstoffe, beispielsweise Farbstoff, enthalten. Für partikelförmige Waschmittel ist mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED) mit mittleren Korngrößen von $0,01$ mm bis $0,8$ mm, wie es nach dem in der europäischen Patentschrift EP 037 026 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, besonders bevorzugt.

Der Einsatz anderer in Waschmitteln üblicher Bestandteile, zu denen insbesondere Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Aminopolycarbonsäuren und/oder Polyphosphonsäuren bzw. deren Salze, Vergrauungsinhibitoren, beispielsweise Celluloseether, optische Aufheller, Enzyme, insbesondere Protease, Amylasen Lipase und/oder Cellulase, Enzymstabilisatoren, insbesondere niedere Carbonsäuren oder Calciumverbindungen, antimikrobielle Wirkstoffe, Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, Perlglanzmittel sowie Farb- und Duftstoffe gehören, ist möglich. Auch weitere übliche Verfärbungsinhibitoren, beispielsweise Polyvinylpyrrolidone, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 584 736 als

...

- 15 -

wirksam bekannten Polyvinylalkohole/Polyvinylacetate und Polyamin-N-Oxide, wie sie zum Beispiel aus der europäischen Patentanmeldung EP 135 217 oder der internationalen Patentanmeldung WO 94/02579 bekannt sind, können in derartigen Waschmitteln zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Wirkstoffen eingesetzt werden. Enzyme werden den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in Teilchenform vorliegen, in an Trägerstoffe adsorbierter Form, in Hüllsubstanzen eingebettet oder in Form üblicher Granulate mit anorganischen und/oder organischen Trägermaterialien, wie beispielsweise in der deutschen Patentschrift DE 16 17 232, den deutschen Offenlegungsschriften DT 20 32 766 oder DE 40 41 752 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 168 526, EP 170 360, EP 270 608 oder EP 304 331 beschrieben, beigefügt. Dabei können die Enzyme separat in getrennten Partikeln enthalten sein oder in Form von Mehrenzym-Granulaten, wie beispielsweise in den internationalen Patentanmeldungen WO 90/09440 oder WO 90/09428 sowie dem dort zitierten Stand der Technik beschrieben, eingesetzt werden.

Ein erfindungsgemäßes Waschmittel kann im Prinzip in jeder beliebigen Form, beispielsweise als wäßriges oder nicht-wäßriges Flüssigwaschmittel, mehr oder weniger viskoses, wäßriges oder nicht-wäßriges Pastenprodukt, granulares Pulver oder in Stift-, Stück- beziehungsweise Barrenform, konfektioniert werden, wobei zur Herstellung derartiger Mittel auf bekannte Verfahren des einschlägigen Standes der Technik zurückgegriffen werden kann. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt es als rieselfähiges Pulver mit einem Schüttgewicht von 300 g/l bis 1200 g/l, insbesondere 600 g/l bis 950 g/l, vor.

Bei letztgenannten Waschmitteln mit erhöhtem Schüttgewicht kann es sich um durch Granulierverfahren, beispielsweise durch Naßgranulation und anschließende Trocknung, insbesondere Wirbelschichttrocknung, hergestellte Mittel handeln. Möglich ist jedoch auch die Herstellung durch den Einsatz von sprühgetrockneten, gegebenenfalls nachverdichteten Bestandteilen. Selbstverständlich ist auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polymers in verpreßten waschaktiven Zubereitungen, hergestellt durch beispielsweise Kompaktierung oder Pelletierung, möglich. Eine besonders bevorzugte waschaktive Zubereitung wird gemäß dem Verfahren der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 hergestellt. Dabei handelt es sich um ein durch

...

strangförmiges Verpressen eines homogenen Vorgemisches der Inhaltsstoffe, das gegebenenfalls unter Zusatz eines Plastifiziermittels erfolgen kann, über Lochformen, welche vorzugsweise eine Öffnungsweite von 0,5 mm bis 5 mm aufweisen, anschließendes Zerkleinern des Extrudats mittels einer Schneidevorrichtung und nachfolgende Behandlung in einem Rondiergerät hergestelltes Waschmittel oder Waschmittelvorprodukt, das in Abmischung mit weiteren Waschmittelbestandteilen eingesetzt werden kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten erfindungsgemäße pulverförmige oder granulare Waschmittel 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% nichtionisches Tensid, 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% Aniontensid, 15 Gew.-% bis 40 Gew.-% Builder, bis zu 20 Gew.-% Peroxybleichmittel, bis zu 6 Gew.-% Bleichaktivator sowie 0,01 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Polyamid gemäß der Erfindung.

Ein erfindungsgemäßes flüssiges Waschmittel enthält beispielsweise 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Amphotensid, bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% Fettsäure bzw. Seife, bis zu 8 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% Alkalihydroxid und/oder Amin, zum Beispiel Mono- Di- und/oder Triethanolamin, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 4 Gew.-% Mono- oder Dicarbonsäure mit 2 bis 6 C-Atomen, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% wassermischbares organisches Lösungsmittel, zum Beispiel Ethanol und/oder Propandiol, 0,05 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% Polyamid gemäß der Erfindung und als Rest auf 100 Gew.-% Wasser.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung der Polyamide

88,9 g wasserfreies Piperazin, 136 g eines Gemisches aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure (Sokalan^(R) DCS, BASF) und 50 mg einer 85 %igen Phosphorsäure wurden in einem Glaskolben mit Ankerrührer, Thermometer, Stickstoffeinleitung sowie Dephlegmator mit daran anschließendem absteigenden Kühler, vorgelegt. Die Apparatur wurde mit Stickstoffgas gespült, im Dephlegmator eine Temperatur von 80 °C eingestellt und unter statischer Schutzgasatmosphäre 1,5 Stunden erhitzt (Ölbadtemperatur 200 °C). Danach wurde die Dephlegmatortemperatur auf 95 °C erhöht und das Reaktionswasser während zwei Stunden mit einem leichten Stickstoffstrom bei Normaldruck überdestilliert (Ölbadtemperatur 250 °C). Anschließend wurde der Innendruck auf 70 mbar erniedrigt und während 1 weiteren Stunde das sich bildende Kondensationswasser mit leichtem Stickstoffstrom übergetrieben. Das gebildete Polyamid P1 wurde, noch warm, aus dem Reaktionsgefäß ausgetragen und nach Erkalten vermahlen (Aminzahl: 8.2).

Analog wurden durch Umsetzung der in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Dicarbonsäuren und Diaminen in den angegebenen Molverhältnissen die erfindungsgemäßen wasserlöslichen Polyamide P2 bis P6 und zum Vergleich die Polyamide V1 und V2 hergestellt, welche die in Tabelle 1 angegebene, über ihre Säure- und Aminzahl experimentell ermittelte mittlere Molmasse aufwiesen.

Tabelle 1: Polyamide aus Monomerbestandteilen (Molverhältnis)

	Dicarbonsäure ^{a)}	sekundäres Diamin ^{b)}	primäres Diamin	Molmasse
P1	1,0	1,1	-	2000
P2	6,3	5,7	1,0 ^{c)}	3500
P3	7,8	7,0	1,0 ^{c)}	9400
P4	7,8	7,0	1,0 ^{d)}	7000
P5	60,6	65,7	1,0 ^{e)}	1300
P6	165,7	151,5	1,0 ^{e)}	3000
V1	3,57	2,27	1,0 ^{e)}	14000
V2	3,92	2,24	1,0 ^{f)}	16000

a) Gemisch aus 25-30 Gew.-% Bernsteinsäure, 43-50 Gew.-% Glutarsäure und 25-30 Gew.-% Adipinsäure (Sokalan^(R) DCS, Hersteller BASF)

b) Piperazin

c) Polypropoxydiamin, mittlere Molmasse ca. 230 (Jeffamine^(R) D 230, Hersteller DEA)

d) Trimethylhexamethyldiamin

e) Polyethoxydiamin, mittlere Molmasse ca. 600 (Jeffamine^(R) ED 600, Hersteller DEA)

f) Polyethoxydiamin, mittlere Molmasse ca. 2000 (Jeffamine^(R) ED 2001, Hersteller DEA)

Beispiel 2: Waschtechnische Prüfung

Zur Überprüfung der Farbübertragungsinhibierung wurde das Aufziehverhalten verschiedener Farbstoffe auf weißes Baumwollgewebe in einem Launderometer untersucht. Als Vergleich diente der Anfärbeinhibitor PVP (Polyvinylpyrrolidon, Luviskol^(R) K30, Hersteller BASF).

Launderometer: 20 Minuten (davon 10 Minuten Aufheizzeit), 40 °C, 1

...

- 19 -

Baumwoll-Läppchen (umkettelt) ca. 2,3 g/100 ml Lauge
(auf Basis dest. Wasser), 10 Stahlkugeln, 4 mal je 30s
spülen.

Farbstoffe: Siriuslichtscharlach BN,
Siriuslichtrot F4 BL,
Siriuslichtblau F5 GLL (Hersteller Bayer AG)

Dosierung: 30 mg/l
pH = 10

Messung Remission: bei 504 nm: Siriuslichtscharlach BN und Siriuslichtrot
F4 BL,

bei 582 nm: Siriuslichtblau F5 GLL.

Die Wellenlängen wurden so gewählt, daß sie möglichst
nahe an den Absorptionsmaxima der Farbstoffe lagen.

Tabelle 2: Farbstoff Siriuslichtscharlach BN

Polymer	Konzentration [mg/l]	% Rem bei 504 nm (Mittelwert aus 2 Versuchen)
-	-	41,1
P5	10	52,9
	30	61,7
	100	67,1
P6	10	51,1
	30	64,4
	100	69,0
PVP - K30	10	48,1
	30	54,6
	100	76,7

...

- 20 -

Zur Vorbereitung der Launderometerversuche wurden zunächst die Lösungen von Polymer und Farbstoff zusammengegeben, danach wurde das Baumwoll-Läppchen dazugegeben und wie angegeben behandelt. Zum Vergleich wurde auch die Anfärbung von Farbstofflösungen ohne verfärbungsinhibierenden Zusatz bestimmt.

Tabelle 3: Farbstoff Siriuslichtrot F4 BL

Polymer	Konzentration [mg/l]	% Rem bei 504 nm (Mittelwert aus 2 Versuchen)
-	-	59,2
P5	10	63,2
	30	69,7
	100	75,2
P6	10	63,8
	30	72,8
	100	75,9
PVP - K30	10	64,0
	30	66,2
	100	78,9

...

Tabelle 4: Farbstoff Siriuslichtblau F5 GLL

Polymer	Konzentration [mg/l]	% Rem bei 582 nm (Mittelwert aus 2 Versuchen)
-	-	77,8
P5	10	86,0
	30	88,0
	100	89,4
P6	10	86,1
	30	89,4
	100	89,3
PVP - K30	10	82,1
	30	86,0
	100	89,8

Man erkennt aus den angegebenen Remissionswerten die verfärbungsinhibierende Wirkung der erfindungsgemäßen Polymere, die im Bereich niedriger Konzentrationen in der Regel sogar stärker als diejenige von Polyvinylpyrrolidon ist. Die zum Vergleich ebenfalls getesteten höhermolekularen Polyamide V1 und V2 wiesen demgegenüber eine weniger befriedigende Verfärbungsinhibierung auf.

Beispiel 3: Waschtechnische Prüfung

Zur Überprüfung der Farbübertragungsinhibierung in Gegenwart von Tensiden wurde das Aufziehverhalten verschiedener Farbstoffe auf weißes Baumwollgewebe in einem Launderometer untersucht. Als Vergleich diente der Farbübertragungsinhibitor PVP (Polyvinylpyrrolidon, Luviskol^(R) K30, Hersteller BASF). Es wurde je ein mit Siriuslichtblau 5 GLL gefärbtes Baumwoll-Läpp-

chen (Gewicht 1,15 g) mit 2 weißen Baumwoll-Läppchen (Gewicht 1,4 g) in einem Launderometer unter den in Beispiel 2 angegebenen Bedingungen gewaschen, wobei man eine Waschlauge einsetzte, die 5 g/l einer Mischung aus 5 Gew.-Teilen Fettalkylsulfat (Sulfo^(R)pon T 55; Hersteller Henkel) und 12,7 Gew.-Teilen nichtionischem Tensid (Gemisch verschieden hoch ethoxylierter Fettalkohole (Dehydol^(R) LST; Hersteller Henkel) (L1) sowie 1,2 Gew.-Teilen Farbübertragungsinhibitor P6 aus Beispiel 1 (L2) oder 1,2 Gew.-Teilen PVP (Luviskol^(R) K 30) (L3) enthielt. Man erkennt aus den in der nachfolgenden Tabelle 5 angegebenen Remissionswerten die etwa gleich gute Farbübertragungsinhibierung des erfindungsgemäßen Wirkstoffs.

Tabelle 5

Waschlauge	% Rem bei 582 nm
L1	80,9
L2	86,7
L3	86,5

Patentansprüche

1. Als Verfärbungsinhibitor in Waschmitteln für Buntwäsche geeignetes wasserlösliches Polymer mit Amidgruppen, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Polykondensation einer Dicarbonsäure oder eines Dicarbonsäuregemisches mit mindestens einem sekundären Diamin oder einer Mischung aus 50 Mol-% bis 99,9 Mol-% sekundärem Diamin und 0,1 Mol-% bis 50 Mol-% primärem Diamin erhältlich ist.
2. Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es erhältlich ist durch Polykondensation der Dicarbonsäurekomponente mit der Diaminkomponente im molaren Verhältnis von 1,2:1 bis 1:1,3, insbesondere 1:1 bis 1:1,2.
3. Polymer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Umsetzung monomerer Dicarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen, insbesondere 4 bis 8 C-Atomen, mit aliphatischen oder cycloaliphatischen sekundären Aminen der allgemeinen Formel $R^1-NH-R-NH-R^2$, in der R eine Alkylengruppe mit 2 bis 44 C-Atomen, welche gegebenenfalls tertiäre Stickstofffunktionen enthält, oder eine Gruppierung $-C_nH_{2n}-(OC_nH_{2n})_p-$ mit $n = 2-4$ und $p = 1-30$, und R^1 sowie R^2 unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten oder die Gruppierung R^1-N-R und/oder die Gruppierung $R-N-R^2$ mindestens einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen gesättigten Ring bildet, herstellbar ist.
4. Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das primäre Amin unter den aliphatischen oder cycloaliphatischen primären Diaminen der allgemeinen Formel NH_2-R-NH_2 ausgewählt wird, in der R eine Alkylengruppe mit 2 bis 44 C-Atomen oder eine Gruppierung $-C_nH_{2n}-(OC_nH_{2n})_p-$ mit $n = 2-4$ und $p = 1-50$ bedeuten.
5. Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß primäre und/oder sekundäre Diamine zumindest anteilsweise durch gemischtwertiger Diamine, die im Gerüst den sekundären oder primären Di-

...

- 24 -

aminen entsprechen, aber im gleichen Molekül eine primäre Amingruppe und eine sekundäre Amingruppe enthalten, und/oder R in der allgemeinen Formel eine Gruppierung $-C_nH_{2n}-(NHC_nH_{2n})_p-$ mit $n = 2-4$ und $p = 1-50$ ist, ersetzt sind.

6. Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es ein mittleres Molgewicht im Bereich von 1000 bis 40 000, insbesondere von 1200 bis 20 000 aufweist.
7. Verwendung eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymers mit Amidgruppen, welches durch Polykondensation einer Dicarbonsäure oder eines Dicarbonsäuregemisches mit einem Diamin oder einem Diamingemisch erhältlich ist, als verfärbungsinhibierender Zusatz in Wasch- oder Textilbehandlungsmitteln.
8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer wasserlöslich und durch Polykondensation einer Dicarbonsäure oder eines Dicarbonsäuregemisches mit mindestens einem sekundären Diamin oder einer Mischung aus 50 Mol-% bis 99,9 Mol-%, vorzugsweise 80 Mol-% bis 99 Mol-% sekundärem Diamin und 0,1 Mol-% bis 50 Mol-%, vorzugsweise 1 Mol-% bis 20 Mol-% primärem Diamin erhältlich ist.
9. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren, amidgruppenhaltigen, verfärbungsinhibierende Eigenschaften aufweisenden Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß man Dicarbonsäuren und/oder reaktive Dicarbonsäurederivate mit Diaminen in molaren Verhältnissen von 1:1,2 bis 1:1, gegebenenfalls unter Einsatz eines sauren Katalysators, auf eine Temperatur von 150 °C bis 300 °C, insbesondere 180 °C bis 220 °C, gegebenenfalls unter Schutzgasatmosphäre, erhitzt, über eine Zeit von 0,5 Stunden bis 3 Stunden, insbesondere 1 Stunde bis 2 Stunden, bei dieser Temperatur beläßt und anschließend das Reaktionswasser, gegebenenfalls in einem leichten Schutzgasstrom und/oder unter Anlegen von Vakuum, entfernt, sowie gegebenenfalls das Produkt in eine feinteilige Form überführt.

...

10. Wasch- oder Textilbehandlungsmittel, enthaltend 2 Gew.-% bis 45 Gew.-% Tensid und weitere übliche Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß es eine verfärbungsinhibierende Menge eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren amidgruppenhaltigen Polymers enthält, welches durch Polykondensation einer Dicarbonsäure oder eines Dicarbonsäuregemisches mit einem Diamin oder einem Diamingemisch erhältlich ist.
11. Waschmittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer wasserlöslich und durch Polykondensation einer Dicarbonsäure oder eines Dicarbonsäuregemisches mit mindestens einem sekundären Diamin oder einer Mischung aus 50 Mol-% bis 99,9 Mol-%, vorzugsweise 80 Mol-% bis 99 Mol-% sekundärem Diamin und 0,1 Mol-% bis 50 Mol-%, vorzugsweise 1 Mol-% bis 20 Mol-% primärem Diamin erhältlich ist.
12. Waschmittel nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,01 Gew.-% bis 2 Gew.-% des amidgruppenhaltigen Polymers enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 94/02724

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D3/37 C11D3/00 C08G69/26 C08G69/40

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)
IPC 6 C11D C08G

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 practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 158 260 (HENKEL) 16 October 1985 cited in the application ---	
A	EP,A,0 068 232 (HENKEL) 5 January 1983 ---	
A	DE,A,28 32 679 (HENKEL) 15 February 1979 ---	
A	DE,A,28 14 169 (HENKEL) 16 November 1978 -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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 document 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

2 December 1994

Date of mailing of the international search report

30.12.94

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/02724

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0158260	16-10-85	DE-A- 3413292 JP-A- 60229999 US-A- 4634544	17-10-85 15-11-85 06-01-87
-----	-----	-----	-----
EP-A-0068232	05-01-83	DE-A- 3124210	30-12-82
-----	-----	-----	-----
DE-A-2832679	15-02-79	NONE	
-----	-----	-----	-----
DE-A-2814169	16-11-78	AT-B- 352242	15-02-79
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/02724

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D3/37 C11D3/00 C08G69/26 C08G69/40

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D C08G

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 158 260 (HENKEL) 16. Oktober 1985 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP,A,0 068 232 (HENKEL) 5. Januar 1983 ---	
A	DE,A,28 32 679 (HENKEL) 15. Februar 1979 ---	
A	DE,A,28 14 169 (HENKEL) 16. November 1978 -----	

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 älteres Dokument, 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 anderen 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

2. Dezember 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30.12.94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Leroy, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/02724

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0158260	16-10-85	DE-A- 3413292 JP-A- 60229999 US-A- 4634544	17-10-85 15-11-85 06-01-87
EP-A-0068232	05-01-83	DE-A- 3124210	30-12-82
DE-A-2832679	15-02-79	KEINE	
DE-A-2814169	16-11-78	AT-B- 352242	15-02-79