



(11)

EP 2 129 759 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
27.07.2016 Patentblatt 2016/30

(21) Anmeldenummer: **08735744.8**

(22) Anmeldetag: **03.04.2008**

(51) Int Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)	C11D 11/00 (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01)	C11D 3/34 (2006.01)
C11D 3/28 (2006.01)	C11D 3/36 (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01)	C11D 3/32 (2006.01)
C11D 3/22 (2006.01)	

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2008/053995

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2008/119832 (09.10.2008 Gazette 2008/41)

(54) **FARBSCHÜTZENDES WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL**

COLOR-PROTECTING DETERGENTS OR CLEANING AGENTS

AGENT DE LAVAGE OU DE NETTOYAGE PROTECTEUR DES COULEURS

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **03.04.2007 DE 102007016391**
21.05.2007 DE 102007023828
14.08.2007 DE 102007038450

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.12.2009 Patentblatt 2009/50

(60) Teilanmeldung:
12166939.4 / 2 487 230

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

(72) Erfinder:

- **WARKOTSCH, Nadine**
40593 Düsseldorf (DE)
- **MIDDELHAUVE, Birgit**
40789 Monheim (DE)
- **SCHIEDEL, Marc-Steffen**
40597 Düsseldorf (DE)
- **EITING, Thomas**
40589 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 634 486	WO-A-99/41347
WO-A-03/042264	WO-A-2005/058863
WO-A-2006/069742	WO-A-2006/127882
DE-A1- 4 244 386	US-A- 5 534 182

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 129 759 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindungen als farbübertragungsinhibierende Wirkstoffe beim Waschen und/oder Reinigen von Textilien sowie Wasch- oder Reinigungsmittel, welche derartige Verbindungen enthalten.

[0002] Wasch- und Reinigungsmittel enthalten neben den für den Wasch- beziehungsweise Reinigungsprozess unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschhilfsstoffe zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Enzyme umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welche verhindern sollen, dass gefärbte textile Flächegebilde nach der Wäsche einen veränderten Farbeindruck hervorrufen. Diese Farbeindrucksveränderung gewaschener, d.h. sauberer, Textilien kann zum einen darauf beruhen, dass Farbstoffanteile durch den Wasch- beziehungsweise Reinigungsprozess vom Textil entfernt werden ("Verblässen"), zum anderen können sich von andersfarbigen Textilien abgelöste Farbstoffe auf dem Textil niederschlagen ("Verfärben"). Der Verfärbungsaspekt kann auch bei ungefärbten Wäschestücken eine Rolle spielen, wenn diese zusammen mit farbigen Wäschestücken gewaschen werden. Um diese unerwünschten Nebeneffekte des Entfernens von Schmutz von Textilien durch Behandeln mit üblicherweise tensidhaltigen wäßrigen Systemen zu vermeiden, enthalten Waschmittel, insbesondere wenn sie als sogenannte Color- oder Buntwaschmittel zum Waschen farbiger Textilien vorgesehen sind, Wirkstoffe, die das Ablösen von Farbstoffen vom Textil verhindern oder zumindest das Ablagern von abgelösten, in der Waschflotte befindlichen Farbstoffen auf Textilien vermeiden sollen. Viele der üblicherweise zum Einsatz kommenden Polymere haben allerdings eine derart hohe Affinität zu Farbstoffen, dass sie diese verstärkt von der gefärbten Faser ziehen, so dass es bei ihrem Einsatz zu Farbverlusten kommt.

[0003] Aus der Patentschrift US 5 534 182 A sind farbübertragungsinhibierende Waschmittelzusammensetzungen bekannt, die 0,1 bis 20 Gew.-% polyethoxyliertes Urethan oder Acrylamid-Polymer mit Molmasse von etwa 2000 bis 50000 als Farbübertragungsinhibitor und 99,9 bis 80 Gew.-% Additiv (Wasser, Lösungsmittel, Builder, Tensid, Gewebehweichmacher) enthalten.

[0004] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bestimmte Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindungen zu unerwartet hohen Farbübertragungsinhibitionen führen, wenn man sie in Waschmitteln einsetzt. Besonders ausgeprägt ist die Verhinderung des Anfärbens von weißen oder auch andersfarbigen Textilien durch aus Textilien herausgewaschene Farbstoffe. Denkbar ist, dass die unten noch näher definierten Verbindungen beim Waschen auf die Textilien aufziehen und dadurch zum einen effektiv ein Ablösen der Farbstoffe aus den Textilien verhindern wird und sie zum anderen abstoßend auf bereits in der Flotte befindliche Farbstoffmoleküle wirken.

[0005] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindungen, enthaltend mindestens ein Strukturelement der Formel (I):



wobei jedes A unabhängig ausgewählt wird aus S, O und NR^1 ,

Y ausgewählt wird aus zwei- bis mehrwertigen, insbesondere vierwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen (wobei die Kohlenstoffatome einer gegebenenfalls enthaltenen Polyorganosiloxaneinheit nicht mitgezählt werden), die eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)-, -NH-, -NR²-, -(N⁺R²R³)- und einer Polyorganosiloxaneinheit mit 2 bis 1000 Siliciumatomen enthalten können, R¹ Wasserstoff oder ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)-, -NH- und -NR²- enthalten kann,

R² ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)- und -NH- enthalten kann,

R³ ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 100 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)- und -NH- enthalten kann, oder ein zweiwertiger Rest ist, der cyclische Strukturen innerhalb des Restes Y ausbildet,

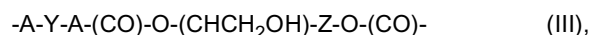
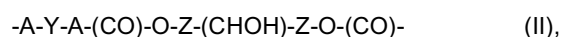
oder einer oder beide zu Y nachbarständige Reste A mit dem zwischen ihnen stehenden Rest Y einen stickstoffhaltigen heterocyclischen Rest bilden können,

und in der gesamten Verbindung nicht alle in Formel (I) angegebenen Reste A bzw. Y bzw. R¹ bzw. R² bzw. R³ gleich sein müssen mit der Maßgabe, dass in der gesamten Verbindung mindestens einer der Reste Y eine Polyorganosiloxaneinheit mit 2 bis 1000 Siliciumatomen umfasst, und dass in mindestens einer der Einheiten Y, R¹, R² und/oder R³

Oligoethyleniminingruppen mit Oligomerisierungsgraden bis 150000 vorhanden sind, oder deren Säureadditionsverbindungen und/oder Salzen zur Vermeidung der Übertragung von Textilfarbstoffen von gefärbten Textilien auf ungefärbte oder andersfarbige Textilien bei deren gemeinsamer Wäsche in insbesondere tensidhaltigen wäßrigen Lösungen.

[0006] Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können durch Umsetzung von Diisocyanaten, Bis-Chlorameisensäureestern beziehungsweise -amiden oder Phosgen mit das Strukturelement Y enthaltenden Thiolen, Alkoholen oder Aminen erhalten werden. Um polymere Strukturen zu erhalten, weisen diese das Strukturelement Y aufweisenden Ausgangsverbindungen mindestens 2 der genannten funktionellen Gruppen auf. Als Endgruppen kommen Verbindungen in Betracht, die ansonsten dem Strukturelement Y entsprechen, aber nur monofunktionell sind.

[0007] Unter den bevorzugten Polycarbonat- und/oder Polyurethan-Polyorganosiloxan-Verbindungen sind solche, die mindestens ein Strukturelement der Formel (II) oder (III) enthalten:



in denen A und Y die oben genannten Bedeutungen haben und

Z ausgewählt wird aus den zweiwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Diese Strukturelemente können durch Ringöffnung von cyclischen Carbonaten (Kohlensäureestern von vicinalen Diolen) mit das Strukturelement Y enthaltenden Thiolen, Alkoholen oder Aminen erhalten werden.

[0008] Die Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindung weist vorzugsweise das Strukturelement der Formel (I) mehrmals hintereinander auf, wobei die mehrfach auftretenden sich jeweils entsprechenden Reste A bzw. Y bzw. Z bzw. R¹ bzw. R² bzw. R³ gleich oder verschieden sein können.

[0009] Der Begriff Säureadditionsverbindung bedeutet eine salzartige Verbindung, die durch Protonierung von basischen Gruppen im Molekül, wie insbesondere die gegebenenfalls vorhandenen Aminogruppen, beispielsweise durch Umsetzung mit anorganischen oder organischen Säuren erhalten werden kann. Die Säureadditionsverbindungen können als solche eingesetzt werden oder sich unter Anwendungsbedingungen der oben definierten Verbindungen gegebenenfalls bilden.

[0010] Falls die Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindung Gruppierungen -(N⁺R²R³)- enthält, sind übliche Gegenanionen, wie beispielsweise Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, in die Ladungsneutralität gewährleistender Menge anwesend.

[0011] Beim in den Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindungen vorliegenden Polyorganosiloxan-Strukturelement handelt es sich vorzugsweise um die Struktur -(SiR⁴₂O)_p-(SiR⁴₂)-, worin R⁴ ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen ist, und p = 1 bis 999 ist. Vorzugsweise enthalten die Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindungen im Mittel mindestens zwei, insbesondere mindestens drei der genannten Polyorganosiloxan-Strukturelemente. Bevorzugt ist R⁴ ein geradkettiger oder cyclischer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter oder aromatischer C₁- bis C₂₀-, insbesondere C₁- bis C₉-Kohlenwasserstoffrest, besonders bevorzugt Methyl oder Phenyl, und p ist insbesondere 1 bis 199, besonders bevorzugt 1 bis 99. In einer bevorzugten Ausführungsform sind alle Reste R⁴ gleich.

[0012] Bevorzugte erfindungsgemäß verwendete Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindungen sind linear, das heißt dort sind alle Y-Einheiten im Strukturelement der Formel (I) jeweils zweiwertige Reste. Erfindungsgemäß sind aber auch verzweigte Verbindungen umfasst, worin wenigstens einer der Reste Y drei- oder mehrwertig, bevorzugt vierwertig ist, so dass sich verzweigte Strukturen mit linearen Wiederholungsstrukturen aus Strukturelementen der Formel (I) ausbilden.

[0013] In einer weiteren Ausführungsform weist in der erfindungsgemäß verwendeten Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindung mindestens eine der Y-Einheiten gemäß Strukturelement der Formel (I) eine Gruppierung -NR²- und/oder mindestens eine der Y-Einheiten gemäß Strukturelement der Formel (I) eine Gruppierung -(N+R²R³)- auf. R² und R³ sind dabei vorzugsweise Methylgruppen.

[0014] Eine weitere Ausführungsform betrifft das mehrfache regelmäßige Auftreten von -O- Gruppierungen in mindestens einer der Einheiten Y, R¹, R² und/oder R³ gemäß Strukturelement der Formel (I), vorzugsweise in Form von Oligoethoxy- und/oder Oligopropoxygruppen, wobei deren Oligomerisierungsgrade vorzugsweise im Bereich von 2 bis 60 liegen.

[0015] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind in mindestens einer der Einheiten Y, R¹, R² und/oder R³ gemäß Strukturelement der Formel (I) Oligoethyleniminingruppen vorhanden, deren Oligomerisierungsgrade insbesondere im Bereich von 10 bis 15 000 liegen.

[0016] Reaktive cyclische Carbonate und Harnstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Umsetzung mit polymeren Substraten sind in der internationalen Patentanmeldung WO 2005/058863 beschrieben.

[0017] Der gewünschte Farbübertragungsinhibitor-Effekt tritt auch auf, wenn man die beschriebenen Wirkstoffe (die Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindung) in einem Wäschena-

behandlungsschritt, beispielsweise als Bestandteil eines Weichspülmittels, mit dem Textil in Kontakt bringt und das so behandelte Textil beim nächsten Waschvorgang, der mit einem den erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff enthaltenden Mittel oder einem, welches frei von ihm ist, ausgeführt werden kann, in Gegenwart von andersfarbigen Wäschestücken wäscht.

[0019] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein farbschützendes Reinigungs-, Wasch- oder Wäschena-

behandlungsmittel, enthaltend einen Farbübertragungsinhibitor in Form eines oben definierten Wirkstoffs neben üblichen mit diesem Bestandteil verträglichen Inhaltsstoffen.

[0020] Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, des genannten Wirkstoffs. Auch der gemeinsame Einsatz von Verbindungen, welche jeweils einer der genannten Verbindungsklassen entsprechen, möglich ist.

[0021] Die angesprochenen Wirkstoffe leisten bei beiden zuvor angesprochenen Aspekten der Farbkonzanz einen Beitrag, das heißt sie vermindern sowohl das Verfärben wie auch die Verblässung, wenn auch der Effekt der Verhinderung des Anfärbens, insbesondere beim Waschen weißer Textilien, am ausgeprägtesten ist. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung eines entsprechenden Wirkstoffs zur Vermeidung der Veränderung des Farbeindrucks von Textilien bei deren Wäsche in insbesondere tensidhaltigen wäßrigen Lösungen. Unter der Veränderung des Farbeindrucks ist dabei keineswegs der Unterschied zwischen verschmutztem und sauberem Textil zu verstehen, sondern der Farbunterschied zwischen jeweils sauberem Textil vor und nach dem Waschvorgang.

[0022] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Waschen von gefärbten Textilien in tensidhaltigen wäßrigen Lösungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine tensidhaltige wäßrige Lösung einsetzt, die einen oben definierten Wirkstoff enthält. In einem solchen Verfahren ist es möglich, zusammen mit dem gefärbten Textil auch weiße beziehungsweise ungefärbte Textilien zu waschen, ohne dass das weiße beziehungsweise ungefärbte Textil angefärbt wird.

[0023] Ein erfindungsgemäßes Mittel kann neben dem genannten farbübertragungsinhibierenden Wirkstoff gewünschtenfalls noch zusätzlich einen bekannten Farbübertragungsinhibitor, diesen dann vorzugsweise in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, enthalten, der in einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ein Polymer aus Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Vinylpyridin-N-Oxid oder ein Copolymer aus diesen ist. Brauchbar sind sowohl Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten von 15 000 bis 50 000 wie auch Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten über 1 000 000, insbesondere von 1 500 000 bis 4 000 000, N-Vinylimidazol/N-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Polyvinylloxazolidone, Copolymere auf Basis von Vinylmonomeren und Carbonsäureamiden, pyrrolidongruppenhaltige Polyester und Polyamide, gepfropfte Polyamidoamine und Polyethylenimine, Polymere mit Amidgruppen aus sekundären Aminen, Polyamin-N-Oxid-Polymere, Polyvinylalkohole und Copolymere auf Basis von Acrylamidoalkenylsulfonsäuren. Eingesetzt werden können aber auch enzymatische Systeme, umfassend eine Peroxidase und Wasserstoffperoxid beziehungsweise eine in Wasser Wasserstoffperoxid-liefernde Substanz. Der Zusatz einer Mediatorverbindung für die Peroxidase, zum Beispiel eines Acetosyringons, eines Phenolderivats oder eines Phenotiazins oder Phenoxazins, ist in diesem Fall bevorzugt, wobei auch zusätzlich obengenannte polymere Farbübertragungsinhibitorwirkstoffe eingesetzt werden können. Polyvinylpyrrolidon weist zum Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise eine durchschnittliche Molmasse im Bereich von 10 000 bis 60 000, insbesondere im Bereich von 25 000 bis 50 000 auf. Unter den Copolymeren sind solche aus Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol im Molverhältnis 5:1 bis 1:1 mit einer durchschnittlichen Molmasse im Bereich von 5 000 bis 50 000, insbesondere 10 000 bis 20 000 bevorzugt.

[0024] Die erfindungsgemäßen Waschmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem erfindungsgemäß eingesetzten Wirkstoff im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Bleichmittel auf Basis organischer und/oder anorganischer Persauerstoffverbindungen, Bleichaktivatoren, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergraunungsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

[0025] Die erfindungsgemäßen Mittel können ein Tensid oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische, aber auch kationische, zwitterionische und amphotere Tenside in Frage kommen.

[0026] Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen

im Alkylrest brauchbar.

[0027] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Insbesondere in Mitteln für den Einsatz in maschinellen Verfahren werden üblicherweise extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykolpolypropylenglykolether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere bekannt schaumarme nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül sowie endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolmischether. Besonders bevorzugt sind auch die hydroxylgruppenhaltigen alkoxylierten Alkohole, wie sie in der europäischen Patentanmeldung EP 0 300 305 beschrieben sind, sogenannte Hydroxymischether. Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl - die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann - zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (VI), in der R¹CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht:



[0028] Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (VII),



in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R⁴ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylenrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R⁵ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁-C₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden. Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester. Auch nichtionische Tenside

vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylamin-oxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon. Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im Allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, dass die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im Allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur derartig "dimere", sondern auch entsprechend "trimere" Tenside verstanden. Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so dass sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen. Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide. Geeignet sind auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C₉-C₁₁ Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO. Zu den bevorzugten Aniontensiden gehören auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈- bis C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingegrenzter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen. Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkoside) in Betracht. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarkoside beziehungsweise die Sarkosinate und hier vor allem Sarkosinate von höheren und gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Oleylsarkosinat. Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Zusammen mit diesen Seifen oder als Ersatzmittel für Seifen können auch die bekannten Alkenylbornsteinsäuresalze eingesetzt werden.

[0029] Die anionischen Tenside, einschließlich der Seifen, können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0030] Tenside sind in erfindungsgemäßen Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten.

[0031] Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise Dextrinen 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 3 000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 30 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 30 000 bis 100 000 auf. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5, CP 10 und PA 30 der Firma BASF. 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 ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol 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 beziehungs-

weise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyl- oder Arylrest substituiert ist, sein. Derartige Polymere weisen im Allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 und 200 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

[0032] Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt.

[0033] Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Alkalisilikate, Alkalicarbonate und Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, in Betracht. Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Penta-natriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsgraden von 5 bis 1000, insbesondere 5 bis 50, sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, allein oder in Mischungen, beispielsweise in Form eines Co-Kristallisats aus den Zeolithen A und X (Vegobond® AX, ein Handelsprodukt der Condea Augusta S.p.A.), bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

[0034] Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:2 bis 1:2,8. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na₂Si_xO_{2x+1} · y H₂O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 22, insbesondere 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 33 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate (Na₂Si₂O₅ · y H₂O) 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 erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es 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 erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. Kristalline schichtförmige Silikate der oben angegebenen Formel (I) werden von der Fa. Clariant GmbH unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben, z.B. Na-SKS-1 (Na₂Si₂₂O₄₅ · xH₂O, Kenyait), Na-SKS-2 (Na₂Si₁₄O₂₉ · xH₂O, Magadiit), Na-SKS-3 (Na₂Si₈O₁₇ · xH₂O) oder Na-SKS-4 (Na₂Si₄O₉ · xH₂O, Makatit). Von diesen eignen sich vor allem Na-SKS-5 (α-Na₂Si₂O₅), Na-SKS-7 (β-Na₂Si₂O₅, Natrosilit), Na-SKS-9 (NaHSi₂O₅ · 3H₂O), Na-SKS-10 (NaHSi₂O₅ · 3H₂O, Kanemit), Na-SKS-11 (t-Na₂Si₂O₅) und Na-SKS-13 (NaHSi₂O₅), insbesondere aber Na-SKS-6 (δ-Na₂Si₂O₅). In einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel setzt man ein granulares Compound aus kristallinem Schichtsilikat und Citrat, aus kristallinem Schichtsilikat und oben genannter (co-)polymerer Polycarbonsäure, oder aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es beispielsweise unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist.

[0035] Buildersubstanzen sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 75 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 50 enthalten.

[0036] Als für den Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persäure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Waschbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, zu denen Perborat, Percarbonat, Persilikat und/oder Persulfat wie Caroat gehören, in Betracht. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Falls ein erfindungsgemäßes Mittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von

5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden. Der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat kann zweckdienlich sein.

[0037] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbon-säuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dio-xohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, ins-besondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxy-benzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und Enolester sowie acetylier-tes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, ins-besondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoyl-caprolactam. Die hydrophil substituierten Acylacetale und die Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren können, ins-besondere bei Anwesenheit obengenannter Wasserstoffperoxid-liefernder Bleichmittel, im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten sein, fehlen bei Einsatz von Percarbonsäure als alleinigem Bleichmittel jedoch vorzugsweise ganz.

[0038] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkataly-satoren enthalten sein.

[0039] Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Amylasen, Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Pullulasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Oxidasen, Laccasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus lentus*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, *Pseudomonas ce-pacia* oder *Coprinus cinereus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfin-dungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 4 Gew.-%, enthalten. Falls das erfindungsgemäße Mittel Protease enthält, weist es vorzugsweise eine proteoly-tische Aktivität im Bereich von etwa 100 PE/g bis etwa 10 000 PE/g, insbesondere 300 PE/g bis 8000 PE/g auf. Falls mehrere Enzyme in dem erfindungsgemäßen Mittel eingesetzt werden sollen, kann dies durch Einarbeitung der zwei oder mehreren separaten beziehungsweise in bekannter Weise separat konfektionierten Enzyme oder durch zwei oder mehrere gemeinsam in einem Granulat konfektionierte Enzyme durchgeführt werden.

[0040] Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, neben Wasser verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Me-thanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Dirole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylen-glykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wasser-mischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen nicht über 30 Gew.-%, ins-besondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

[0041] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst erge-benden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citro-nensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipin-säure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkali-hydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

[0042] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspen-dierte zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyal-kylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcel-lulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

[0043] Erfindungsgemäße Textilwaschmittel können als optische Aufheller beispielsweise Derivate der Diaminostil-bendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten, obgleich sie für den Einsatz als Colorwaschmittel vorzugsweise frei von optischen Aufhellern sind. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-

1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaninogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

[0044] Insbesondere beim Einsatz in maschinellen Verfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bisfettsäurealkylendiamiden. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikon, Paraffinen oder Wachsen.

[0045] Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt.

[0046] Die Herstellung erfindungsgemäßer fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann auf bekannte Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Enzyme und eventuelle weitere thermisch empfindliche Inhaltsstoffe wie zum Beispiel Bleichmittel gegebenenfalls später separat zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein Extrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt.

[0047] Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Mitteln in Tablettenform, die einphasig oder mehrphasig, einfarbig oder mehrfarbig und insbesondere aus einer Schicht oder aus mehreren, insbesondere aus zwei Schichten bestehen können, geht man vorzugsweise derart vor, dass man alle Bestandteile - gegebenenfalls je einer Schicht - in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßkräften im Bereich von etwa 50 bis 100 kN, vorzugsweise bei 60 bis 70 kN verpreßt. Insbesondere bei mehrschichtigen Tabletten kann es von Vorteil sein, wenn mindestens eine Schicht vorverpreßt wird. Dies wird vorzugsweise bei Preßkräften zwischen 5 und 20 kN, insbesondere bei 10 bis 15 kN durchgeführt. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Bruch- und Biegefestigkeiten von normalerweise 100 bis 200 N, bevorzugt jedoch über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 10 g bis 50 g, insbesondere von 15 g bis 40 g auf. Die Raumform der Tabletten ist beliebig und kann rund, oval oder eckig sein, wobei auch Zwischenformen möglich sind. Ecken und Kanten sind vorteilhafterweise abgerundet. Runde Tabletten weisen vorzugsweise einen Durchmesser von 30 mm bis 40 mm auf. Insbesondere die Größe von eckig oder quaderförmig gestalteten Tabletten, welche überwiegend über die Dosiervorrichtung beispielsweise der Geschirrspülmaschine eingebracht werden, ist abhängig von der Geometrie und dem Volumen dieser Dosiervorrichtung. Beispielhaft bevorzugte Ausführungsformen weisen eine Grundfläche von (20 bis 30 mm) x (34 bis 40 mm), insbesondere von 26x36 mm oder von 24x38 mm auf.

[0048] Flüssige beziehungsweise pastöse erfindungsgemäße Mittel in Form von übliche Lösungsmittel enthaltenden Lösungen werden in der Regel durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

Beispiele

Beispiel 1: Farbübertragungsinhibierung

[0049] In der folgenden Tabelle sind die Zusammensetzungen eines erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels E1 sowie die eines Vergleichsbeispiels V1 gezeigt:

Tabelle 1:

	V1	E1
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	10	10
C ₁₂₋₁₄ -Alkylpolyglycosid	3	3
Polyacrylat-Verdicker	0,2	0,2
Ethanol	3	3
Zitronensäure	5	5
Phosphonsäure	0,4	0,4
Wirkstoff	--	0,4

EP 2 129 759 B1

(fortgesetzt)

	V1	E1
PVP/PVI	0,1	--
Natronlauge (50%ig)	3,2	3,2
Propylenglykol	9	9
Borsäure	1	1
Silikon-Entschäumer	0,003	0,003
Parfüm	1,5	1,5
Enzyme*, Farbstoff	+	+
Wasser	Ad 100	Ad 100
* Mischung aus Cellulase, Amylase und Protease		

[0050] Alle Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen waren stabil und zeigten keine Ausfällungen.

[0051] Zur Bestimmung der Farbübertragungs-inhibierenden Eigenschaften der einzelnen Wasch- oder Reinigungsmittel wurde ein Staining Scale Rating (SSR), welches an die ISO 105A04 angelehnt ist, durchgeführt. Dazu wurden zwei weiße Gewebe (sogenannte Begleitgewebe) mit einem farbigem Gewebe unter Verwendung jeweils einer der oben angegebenen Wasch- oder Reinigungsmittelzusammensetzungen in einem Lini-Tester (ex Atlas) bei 60°C gewaschen, anschließend mit Wasser gespült und bei Raumtemperatur hängend getrocknet. Anschließend wurde der Grad der Verfärbung der beiden Begleitgewebe spektralphotometrisch bestimmt.

[0052] Der Grad der Verfärbung wurde dann in Werten von 1 (starkes Verfärben) bis 5 (keine Verfärbung) angegeben.

[0053] Aus dem SSR wurde deutlich, dass das erfindungsgemäße Mittel bessere farbübertragungsinhibierende Eigenschaften in Bezug auf mehrere Textilfarbstoffe aufweist als die Vergleichsrezeptur.

Beispiel 2: Farberhalt

[0054] Die in Beispiel 1 genannten Mittel wurden unter den ansonsten Beispiel 1 entsprechenden Bedingungen an den gefärbten Testilien getestet:

Wasch bedingungen:

[0055]

Koch-/Buntwaschprogramm, 60°C / Miele W 985

Anzahl der Wasch-/Trockenzyklen: 5

Wasserhärte: 16°dH

Dosierung: 75g

Testtextilien:

[0056]

Gefärbte Textilien:

Rotes Textil

Gelbes Textil

Schwarzes Textil

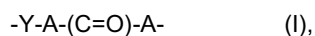
Messung und Auswertung der Ergebnisse:

[0057] Die Farbveränderungen der Textilien werden mit einem Spectraflash Gerät (mit UV ohne Glanz) gemessen und die dL,da,db,dE - Werte in GSC- Werte umgerechnet; Skala 1 - 5 (1 = schlecht, 5 = keine Veränderung)

[0058] Der Einsatz des erfindungsgemäßen Mittels E1 führte beim Vergleich jeweils der Durchschnitte aus allen 5 Testtextilien zu einer um mindestens 1 Wert höheren Zahl als der Einsatz des Mittels V1.

Patentansprüche

1. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend einen Farbübertragungsinhibitor in Form einer Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindung, enthaltend mindestens ein Strukturelement der Formel (I):



wobei jedes A unabhängig ausgewählt wird aus S, O und NR^1 ,

Y ausgewählt wird aus zwei- bis mehrwertigen, insbesondere vierwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen (wobei die Kohlenstoffatome einer gegebenenfalls enthaltenen Polyorganosiloxaneinheit nicht mitgezählt werden), die eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)-, -NH-, $-NR^2$ -, $-(N^+R^2R^3)$ - und einer Polyorganosiloxaneinheit mit 2 bis 1000 Siliciumatomen enthalten können, R^1 Wasserstoff oder ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)-, -NH- und $-NR^2$ - enthalten kann,

R^2 ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)- und -NH- enthalten kann,

R^3 ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 100 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)- und -NH- enthalten kann, oder ein zweiwertiger Rest ist, der cyclische Strukturen innerhalb des Restes Y ausbildet,

oder einer oder beide zu Y nachbarständige Reste A mit dem zwischen ihnen stehenden Rest Y einen stickstoffhaltigen heterocyclischen Rest bilden können,

und in der gesamten Verbindung nicht alle in Formel (I) angegebenen Reste A bzw. Y bzw. R^1 bzw. R^2 bzw. R^3 gleich sein müssen mit der Maßgabe, dass in der gesamten Verbindung mindestens einer der Reste Y eine Polyorganosiloxaneinheit mit 2 bis 1000 Siliciumatomen umfasst, und mindestens eine der Y-Einheiten gemäß Strukturelement der Formel (I) eine Gruppierung $-NR^2$ - und/oder mindestens eine der Y-Einheiten gemäß Strukturelement der Formel (I) eine Gruppierung $-(N^+R^2R^3)$ - aufweist, und dass in mindestens einer der Einheiten Y, R^1 , R^2 und/oder R^3 Oligoethyleniminingruppen mit Oligomerisierungsgraden bis 150000 vorhanden sind, oder deren Säureadditionsverbindung und/oder Salz, neben üblichen mit diesem Bestandteil verträglichen Inhaltsstoffen.

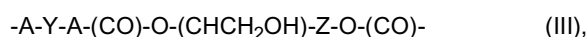
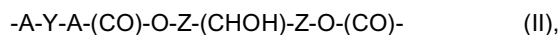
2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich beim in den Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindungen vorliegenden Polyorganosiloxan-Strukturelement um die Struktur $-(SiR^4_2O)_p-(SiR^4_2)-$ handelt, worin R^4 ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen ist, und $p = 1$ bis 999 ist.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindung im Mittel mindestens zwei, insbesondere mindestens drei der genannten Polyorganosiloxan-Strukturelemente enthält.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** in mindestens einer der Einheiten Y, R^1 , R^2 und/oder R^3 gemäß Strukturelement der Formel (I) Oligoethoxy- und/oder Oligopropoxygruppen vorhanden sind, deren Oligomerisierungsgrade insbesondere im Bereich von 2 bis 60 liegen.

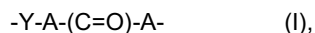
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** in den Oligoethyleniminingruppen die Oligomerisierungsgrade insbesondere im Bereich von 10 bis 150000 liegen.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindung der Formel (I) eine Polycarbonat- und/oder Polyurethan-Polyorganosiloxan-Verbindungen ist, die mindestens ein Strukturelement der Formel (II) oder Formel (III) enthält:



in denen A und Y die für Formel (I) genannten Bedeutungen haben und Z ausgewählt wird aus den zweiwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, des farbübertragungsinhibierenden Wirkstoffs enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zusätzlich ein Polymer aus Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Vinylpyridin-N-Oxid oder ein Copolymer aus diesen enthält.
9. Verwendung einer Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindung, enthaltend mindestens ein Strukturelement der Formel (I):



wobei jedes A unabhängig ausgewählt wird aus S, O und NR^1 ,
Y ausgewählt wird aus zwei- bis mehrwertigen, insbesondere vierwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen (wobei die Kohlenstoffatome einer gegebenenfalls enthaltenen Polyorganosiloxaneinheit nicht mitgezählt werden), die eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)-, -NH-, $-NR^2$ -, $-(N^+R^2R^3)$ - und einer Polyorganosiloxaneinheit mit 2 bis 1000 Siliciumatomen enthalten können, R^1 Wasserstoff oder ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)-, -NH- und $-NR^2$ - enthalten kann,

R^2 ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)- und -NH- enthalten kann,

R^3 ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 100 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)- und -NH- enthalten kann, oder ein zweiwertiger Rest ist, der cyclische Strukturen innerhalb des Restes Y ausbildet,

oder einer oder beide zu Y nachbarständige Reste A mit dem zwischen ihnen stehenden Rest Y einen stickstoffhaltigen heterocyclischen Rest bilden können,

und in der gesamten Verbindung nicht alle in Formel (I) angegebenen Reste A bzw. Y bzw. R^1 bzw. R^2 bzw. R^3 gleich sein müssen mit der Maßgabe, dass in der gesamten Verbindung mindestens einer der Reste Y eine Polyorganosiloxaneinheit mit 2 bis 1000 Siliciumatomen umfasst, und dass in mindestens einer der Einheiten Y, R^1 , R^2 und/oder R^3 Oligoethyleniminingruppen mit Oligomerisierungsgraden bis 150000 vorhanden sind,

oder deren Säureadditionsverbindung und/oder Salz zur Vermeidung der Übertragung von Textilfarbstoffen von gefärbten Textilien auf ungefärbte oder andersfarbige Textilien bei deren gemeinsamer Wäsche in insbesondere tensidhaltigen wässrigen Lösungen.

10. Verfahren zum Waschen von Textilien in tensidhaltigen wässrigen Lösungen, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine tensidhaltige wässrige Lösung einsetzt, die eine Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Verbindung, enthaltend mindestens ein Strukturelement der Formel (I):



wobei jedes A unabhängig ausgewählt wird aus S, O und $-NR^1$ -,
Y ausgewählt wird aus zwei- bis mehrwertigen, insbesondere vierwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen (wobei die Kohlenstoffatome einer gegebenenfalls enthaltenen Polyorganosiloxaneinheit nicht mitgezählt werden), die eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)-, -NH-, $-NR^2$ -, $-(N^+R^2R^3)$ - und einer Polyorganosiloxaneinheit mit 2 bis 1000 Siliciumatomen enthalten können, R^1 Wasserstoff oder ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)-, -NH- und $-NR^2$ - enthalten kann,

R^2 ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)- und

-NH- enthalten kann,
 R³ ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 100 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)- und
 -NH- enthalten kann, oder ein zweiwertiger Rest ist, der cyclische Strukturen innerhalb des Restes Y ausbildet,

oder einer oder beide zu Y nachbarständige Reste A mit dem zwischen ihnen stehenden Rest Y einen stickstoffhaltigen heterocyclischen Rest bilden können,
 und in der gesamten Verbindung nicht alle in Formel (I) angegebenen Reste A bzw. Y bzw. R¹ bzw. R² bzw. R³ gleich sein müssen mit der Maßgabe, dass in der gesamten Verbindung mindestens einer der Reste Y eine Polyorganosiloxaneinheit mit 2 bis 1000 Siliciumatomen umfasst, und dass in mindestens einer der Einheiten Y, R¹, R² und/oder R³ Oligoethyleniminingruppen mit Oligomerisierungsgraden bis 150000 vorhanden sind, oder deren Säureadditionsverbindung und/oder Salz enthält.

Claims

1. A detergent or cleaning agent, containing a dye transfer inhibitor in the form of a polycarbonate-, polyurethane- and/or polyurea-polyorganosiloxane compound containing at least one structural element of formula (I):



where each A is selected, independently, from S, O and NR¹,
 Y is selected from divalent to polyvalent, in particular tetravalent, straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic, substituted or unsubstituted hydrocarbon radicals with up to 1000 carbon atoms (not counting the carbon atoms of a polyorganosiloxane unit that is optionally also present); which may contain one or more groups selected from -O-, -(CO)-, -NH-, -NR²-, -(N⁺R²R³)- and a polyorganosiloxane unit with 2 to 1000 silicon atoms,

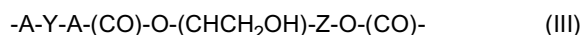
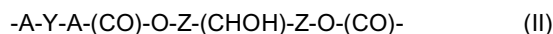
R¹ is hydrogen or a straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic hydrocarbon radical with up to 40 carbon atoms, which may contain one or more groups selected from -O-, -(CO)-, -NH- and -NR²-,
 R² is a straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic hydrocarbon radical with up to 40 carbon atoms, which may contain one or more groups selected from -O-, -(CO)- and -NH-,
 R³ is a straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic hydrocarbon radical with up to 100 carbon atoms, which may contain one or more groups selected from -O-, -(CO)- and -NH- or is a divalent radical, which forms cyclic structures within the radical Y,

or one or both radicals A vicinal to Y together with the radical Y between them may form a heterocyclic radical containing nitrogen,
 and in the entire compound, not all the radicals A or Y or R¹ or R² or R³ indicated in formula (I) must be the same, with the provision that at least one of the radicals Y in the entire compound comprises a polyorganosiloxane unit with 2 to 1000 silicon atoms, and at least one of the Y units according to the structural element of formula (I) has a group -NR²- and/or at least one of the Y units according to the structural element of formula (I) has a group -(N⁺R²R³)- and that oligoethyleneimine groups with degrees of oligomerisation of up to 150000 are present in at least one of the units Y, R¹, R² and/or R³, or their acid addition compound and/or salt, in addition to the usual ingredients compatible with this component.

2. An agent according to claim 1, **characterised in that** the polyorganosiloxane structural element present in the polycarbonate-, polyurethane- and/or polyurea-polyorganosiloxane compounds is the structure -(SiR⁴₂O)_p-(SiR⁴₂)-, where R⁴ is a straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic hydrocarbon radical with up to 20 carbon atoms, and p = 1 to 999.
3. An agent according to claim 1 or 2, **characterised in that** the polycarbonate-, polyurethane- and/or polyurea-polyorganosiloxane compounds in the agent contain at least two, in particular at least three of said polyorganosiloxane structural elements.
4. An agent according to one of claims 1 to 3, **characterised in that** oligoethoxy and/or oligopropoxy groups whose degrees of oligomerisation are in particular in the range of 2 to 60 are present in at least one of the units Y, R¹, R² and/or R³ according to the structural element of formula (I).

5. An agent according to one of claims 1 to 4, **characterised in that** the degrees of oligomerisation of the oligoethylene-imine groups are in particular in the range of 10 to 150000.

6. An agent according to one of claims 1 to 5, **characterised in that** the compound of formula (I) is a polycarbonate- and/or polyurethane-polyorganosiloxane compound having at least one structural element of formula (II) or formula (III):



in which A and Y have the meanings stated for formula (I), and
Z is selected from the divalent, straight-chain, cyclic or branched, saturated or unsaturated, optionally substituted hydrocarbon radicals with 1 to 12 carbon atoms.

7. An agent according to one of claims 1 to 6, **characterised in that** it contains 0.01 wt.% to 5 wt.%, in particular 0.1 wt.% to 1 wt.% of the dye transfer inhibiting active ingredient.

8. An agent according to one of claims 1 to 7, **characterised in that** it additionally contains a polymer of vinylpyrrolidone, vinylimidazole, vinylpyridine N-oxide or a copolymer thereof.

9. Use of a polycarbonate-, polyurethane- and/or polyurea-polyorganosiloxane compound containing at least one structural element of formula (I):



where each A is selected, independently, from S, O and NR^1 ,
Y is selected from divalent to polyvalent, in particular tetravalent, straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic, substituted or unsubstituted hydrocarbon radicals with up to 1000 carbon atoms (not counting the carbon atoms of a polyorganosiloxane unit that is optionally also present), which may contain one or more groups selected from -O-, -(CO)-, -NH-, $-NR^2$ -, $-(N^+R^2R^3)$ - and a polyorganosiloxane unit with 2 to 1000 silicon atoms,

R^1 is hydrogen or a straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic hydrocarbon radical with up to 40 carbon atoms, which may contain one or more groups selected from -O-, -(CO)-, -NH- and $-NR^2$ -,

R^2 is a straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic hydrocarbon radical with up to 40 carbon atoms, which may contain one or more groups selected from -O-, -(CO)- and -NH-,

R^3 is a straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic hydrocarbon radical with up to 100 carbon atoms, which may contain one or more groups selected from -O-, -(CO)- and -NH- or is a divalent radical, which forms cyclic structures within the radical Y,

or one or both radicals A vicinal to Y together with the radical Y between them may form a heterocyclic radical containing nitrogen,

and in the entire compound, not all the radicals A or Y or R^1 or R^2 or R^3 indicated in formula (I) must be the same, with the provision that at least one of the radicals Y in the entire compound comprises a polyorganosiloxane unit with 2 to 1000 silicon atoms, and that oligoethylene-imine groups with degrees of oligomerisation of up to 150000 are present in at least one of the units Y, R^1 , R^2 and/or R^3 , or their acid addition compound and/or salt, to prevent the transfer of textile dyes from dyed textiles to undyed textiles or those of a different colour when they are laundered together in aqueous solutions, in particular surfactant-containing aqueous solutions.

10. A method for laundering textiles in surfactant-containing aqueous solutions, **characterised in that** a surfactant-containing aqueous solution is used which contains a polycarbonate, polyurethane and/or polyurea compound having at least one structural element of formula (I):



where each A is selected, independently, from S, O and NR^1 ,
Y is selected from divalent to polyvalent, in particular tetravalent, straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic, substituted or unsubstituted hydrocarbon radicals with up to 1000 carbon atoms (not

counting the carbon atoms of a polyorganosiloxane unit that is optionally also present), which may contain one or more groups selected from -O-, -(CO)-, -NH-, -NR²-, -(N⁺R²R³)- and a polyorganosiloxane unit with 2 to 1000 silicon atoms,

R¹ is hydrogen or a straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic hydrocarbon radical with up to 40 carbon atoms, which may contain one or more groups selected from -O-, -(CO)-, -NH- and -NR²-,

R² is a straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic hydrocarbon radical with up to 40 carbon atoms, which may contain one or more groups selected from -O-, -(CO)- and -NH-,

R³ is a straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic hydrocarbon radical with up to 100 carbon atoms, which may contain one or more groups selected from -O-, -(CO)- and -NH- or is a divalent radical, which forms cyclic structures within the radical Y,

or one or both radicals A vicinal to Y together with the radical Y between them may form a heterocyclic radical containing nitrogen,

and in the entire compound, not all the radicals A or Y or R¹ or R² or R³ indicated in formula (I) must be the same, with the provision that at least one of the radicals Y in the entire compound comprises a polyorganosiloxane unit with 2 to 1000 silicon atoms, and that oligoethylene-imine groups with degrees of oligomerisation of up to 150000 are present in at least one of the units Y, R¹, R² and/or R³, or their acid addition compound and/or salt.

Revendications

1. Agent de lavage ou de nettoyage, contenant un agent anti-transfert de couleurs sous forme d'un composé de type polycarbonate-, polyuréthane- et/ou polyurée-polyorganosiloxane, lequel contient au moins un élément de structure répondant à la formule (I) :



dans laquelle chaque A est choisi de façon indépendante parmi S, O et NR¹, Y est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés substitués ou non-substitués, de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, divalente à plurivalente, notamment quadrivalente, renfermant jusqu'à 1 000 atomes de carbone (les atomes de carbone d'une unité de polyorganosiloxane, si une telle unité y est contenue, n'étant pas pris en compte) et pouvant contenir un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, -(CO)-, -NH-, -NR²-, -(N⁺R²R³)- et parmi une unité de polyorganosiloxane renfermant 2 à 1 000 atomes de silicium,

R¹ représente hydrogène ou un radical hydrocarboné de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, renfermant jusqu'à 40 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, -(CO)-, -NH- et -NR²-,

R² représente un radical hydrocarboné de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, renfermant jusqu'à 40 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, -(CO)- et -NH-,

R³ représente un radical hydrocarboné de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, renfermant jusqu'à 100 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, -(CO)- et -NH-, ou un radical divalent formant des structures cycliques au sein du radical Y,

ou bien, l'un ou les deux radicaux A voisins de Y peuvent former, avec le radical Y qu'ils entourent, un radical hétérocyclique contenant de l'azote, et, pour ledit composé pris dans son intégralité, tous les radicaux A ou Y ou R¹ ou R² ou R³, tels qu'indiqués dans la formule (I), ne sont pas nécessairement identiques, à condition que, pour ledit composé pris dans son intégralité, au moins un des radicaux Y comprenne une unité de polyorganosiloxane renfermant 2 à 1 000 atomes de silicium, et au moins une des unités Y selon l'élément de structure répondant à la formule (I) comporte un groupement -NR²- et/ou au moins une des unités Y selon l'élément de structure répondant à la formule (I) comporte un groupement -(N⁺R²R³)-, et qu'au moins une des unités Y, R¹, R² et/ou R³ comprenne des groupes oligo-éthylène-imine présentant des degrés d'oligomérisation inférieurs ou égaux à 150 000, ou leur composé d'addition d'acide et/ou leur sel, outre des ingrédients habituels qui sont compatibles avec ce constituant.

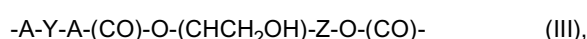
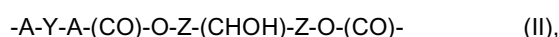
2. Agent selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit élément de structure de type polyorganosiloxane, lequel est présent dans lesdits composés de type polycarbonate-, polyuréthane- et/ou polyurée-polyorganosiloxane, est la structure -(SiR⁴2O)_p-(SiR⁴2)- dans laquelle R⁴ représente un radical hydrocarboné de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, renfermant jusqu'à 20 atomes de carbone, et p est compris entre 1 et 999.

3. Agent selon les revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ledit composé de type polycarbonate-, polyuréthane- et/ou polyurée-polyorganosiloxane contient en moyenne au moins deux, notamment au moins trois, desdits éléments de structure de type polyorganosiloxane.

4. Agent selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'**au moins une des unités Y, R¹, R² et/ou R³ selon l'élément de structure répondant à la formule (I) comprend des groupes oligo-éthoxy et/ou oligo-propoxy dont les degrés d'oligomérisation sont notamment compris entre 2 et 60.

5. Agent selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** les groupes oligo-éthylène-imine présentent des degrés d'oligomérisation compris notamment entre 10 et 150 000.

6. Agent selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le composé répondant à la formule (I) est un composé de type polycarbonate- et/ou polyurée-polyorganosiloxane contenant au moins un élément de structure répondant à la formule (II) ou à la formule (III) :



dans lesquelles A et Y ont les significations indiquées pour la formule (I), et Z est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés divalents, le cas échéant substitués, de nature saturée ou insaturée, linéaire, cyclique ou ramifiée, renfermant 1 à 12 atomes de carbone.

7. Agent selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'**il contient 0,01 % en poids à 5 % en poids, notamment 0,1 % en poids à 1 % en poids, du principe actif anti-transfert de couleurs.

8. Agent selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'**il contient en outre un polymère constitué de vinylpyrrolidone, vinylimidazole, vinylpyridine-N-oxyde, ou un copolymère constitué de ces derniers.

9. Utilisation d'un composé de type polycarbonate-, polyuréthane- et/ou polyurée-polyorganosiloxane, contenant au moins un élément de structure répondant à la formule (I) :



dans laquelle chaque A est choisi de façon indépendante parmi S, O et NR¹, Y est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés substitués ou non-substitués, de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, divalente à plurivalente, notamment quadrivalente, renfermant jusqu'à 1 000 atomes de carbone (les atomes de carbone d'une unité de polyorganosiloxane, si une telle unité y est contenue, n'étant pas pris en compte) et pouvant contenir un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, - (CO)-, -NH-, -NR²-, -(N⁺R²R³)- et parmi une unité de polyorganosiloxane renfermant 2 à 1 000 atomes de silicium,

R¹ représente hydrogène ou un radical hydrocarboné de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, renfermant jusqu'à 40 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, -(CO)-, -NH- et -NR²-,

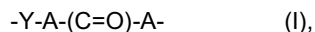
R² représente un radical hydrocarboné de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, renfermant jusqu'à 40 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, -(CO)-, et -NH-,

R³ représente un radical hydrocarboné de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, renfermant jusqu'à 100 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, -(CO)- et -NH-, ou un radical divalent formant des structures cycliques au sein du radical Y,

ou bien, l'un ou les deux radicaux A voisins de Y peuvent former, avec le radical Y qu'ils entourent, un radical hétérocyclique contenant de l'azote, et, pour ledit composé pris dans son intégralité, tous les radicaux A ou Y ou R¹ ou R² ou R³, tels qu'indiqués dans la formule (I), ne sont pas nécessairement identiques, à condition que, pour ledit composé pris dans son intégralité, au moins un des radicaux Y comprenne une unité de polyorganosiloxane renfermant 2 à 1 000 atomes de silicium, et qu'au moins une des unités Y, R¹, R² et/ou R³ comprenne des groupes oligo-éthylèneimine présentant des degrés d'oligomérisation inférieurs ou égaux à 150 000, ou leur composé d'addition d'acide et/ou leur sel, pour empêcher que des colorants textiles ne soient transférés à partir de textiles colorés aux textiles incolores ou d'une couleur différente lorsque ceux-ci sont lavés ensemble, notamment dans des solutions

aqueuses contenant des agents tensioactifs.

10. Procédé de lavage de textiles dans des solutions aqueuses contenant des agents tensioactifs, **caractérisé en ce que** l'on met en oeuvre une solution aqueuse contenant des agents tensioactifs, laquelle contient un composé de type polycarbonate, polyuréthane et/ou polyurée, contenant au moins un élément de structure répondant à la formule (I) :



dans laquelle chaque A est choisi de façon indépendante parmi S, O et -NR¹-,

Y est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés substitués ou non-substitués, de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, divalente à plurivalente, notamment quadrivalente, renfermant jusqu'à 1 000 atomes de carbone (les atomes de carbone d'une unité de polyorganosiloxane, si une telle unité y est contenue, n'étant pas pris en compte) et pouvant contenir un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, -(CO)-, -NH-, -NR²-, -(N⁺R²R³)- et parmi une unité de polyorganosiloxane renfermant 2 à 1 000 atomes de silicium, R¹ représente hydrogène ou un radical hydrocarboné de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, renfermant jusqu'à 40 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, -(CO)-, -NH- et -NR²-,

R² représente un radical hydrocarboné de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, renfermant jusqu'à 40 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, -(CO)-, et -NH-,

R³ représente un radical hydrocarboné de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, renfermant jusqu'à 100 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, -(CO)- et -NH-, ou un radical divalent formant des structures cycliques au sein du radical Y,

ou bien, l'un ou les deux radicaux A voisins de Y peuvent former, avec le radical Y qu'ils entourent, un radical hétérocyclique contenant de l'azote, et, pour ledit composé pris dans son intégralité, tous les radicaux A ou Y ou R¹ ou R² ou R³, tels qu'indiqués dans la formule (I), ne sont pas nécessairement identiques, à condition que, pour ledit composé pris dans son intégralité, au moins un des radicaux Y comprenne une unité de polyorganosiloxane renfermant 2 à 1 000 atomes de silicium, et qu'au moins une des unités Y, R¹, R² et/ou R³ comprenne des groupes oligo-éthylène-imine présentant des degrés d'oligomérisation inférieurs ou égaux à 150 000, ou leur composé d'addition d'acide et/ou leur sel.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 5534182 A [0003]
- EP 0300305 A [0027]
- DE 2412837 [0033]