



Europäisches  
Patentamt  
European  
Patent Office  
Office européen  
des brevets



(11)

**EP 2 054 495 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**06.06.2012 Patentblatt 2012/23**

(21) Anmeldenummer: **07765614.8**

(22) Anmeldetag: **26.06.2007**

(51) Int Cl.:  
**C11D 3/22 (2006.01)**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2007/056339**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2008/022827 (28.02.2008 Gazette 2008/09)**

---

### (54) WASCHMITTEL MIT BAUMWOLLAKTIVEM SCHMUTZABLÖSEVERMÖGENDEM CELLULOSEDERIVAT

LAUNDRY DETERGENT ACTING ON COTTON AND COMPRISING SOIL RELEASING CELLULOSE  
DERIVATIVE

DÉTERGENTS CONTENANT UN DÉRIVÉ DE CELLULOSE À POUVOIR DE DÉCOLLEMENT DES  
SALISURES, ACTIF SUR LE COTON

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE  
SI SK TR**

(30) Priorität: **25.08.2006 DE 102006039873**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**06.05.2009 Patentblatt 2009/19**

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

(72) Erfinder:  
• **PENNINGER, Josef  
40724 HILDEN (DE)**  
• **WARKOTSCH, Nadine  
40593 DÜSSELDORF (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 133 566 WO-A-93/08251  
WO-A-02/066568 WO-A-2004/069972  
WO-A-2004/069975 US-A- 2 583 492  
US-A- 3 941 771 US-A- 4 029 590  
US-A- 5 837 666**

---

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

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter schmutzablösevermögender Cellulosederivate zur Verstärkung der Reinigungsleistung von bleichmittelhaltigen Waschmitteln beim Waschen von Textilien, insbesondere solcher, die aus Baumwolle bestehen oder Baumwolle enthalten, sowie bleichmittelhaltige Wasch- und Reinigungsmittel, welche derartige schmutzablösevermögende Cellulosederivate enthalten.

**[0002]** Waschmittel enthalten neben den für den Waschprozess unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Bildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschhilfsstoffe zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Farbübertragungsinhibitoren umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welche der Wäschefaser schmutzabstoßende Eigenschaften verleihen und die, falls während des Waschvorgangs anwesend, das Schmutzablösevermögen der übrigen Waschmittelbestandteile unterstützen. Gleches gilt sinngemäß auch für Reinigungsmittel für harte Oberflächen. Derartige schmutzablösevermögende Substanzen werden oft als "Soil-Release"-Wirkstoffe oder wegen ihres Vermögens, die behandelte Oberfläche, zum Beispiel der Faser, schmutzabstoßend auszurüsten, als "Soil-Repellents" bezeichnet. So ist beispielsweise aus dem US-amerikanischen Patent US 4 136 038 die schmutzablösevermögende Wirkung von Methylcellulose bekannt. Die europäische Patentanmeldung EP 0 213 729 offenbart die verringerte Redeposition bei Einsatz von Waschmitteln, die eine Kombination von Seife und nichtionischem Tensid mit Alkyl-Hydroxyalkyl-Cellulose enthalten. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 213 730 sind Textilbehandlungsmittel bekannt, die kationische Tenside und nichtionische Celluloseether mit HLB-Werten von 3,1 bis 3,8 enthalten. Die US-amerikanische Patentschrift US 4 000 093 offenbart Waschmittel, die 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-% Alkyl-Cellulose, Hydroxyalkyl-Cellulose oder Alkyl-Hydroxyalkyl-Cellulose sowie 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% Tensid enthalten, wobei die Tensidkomponente im wesentlichen aus C<sub>10</sub>- bis C<sub>13</sub>-Alkylsulfat besteht und bis zu 5 Gew.-% C<sub>14</sub>-Alkylsulfat und weniger als 5 Gew.-% Alkylsulfat mit Alkylresten von C<sub>15</sub> und höher aufweist. Die US-amerikanische Patentschrift US 4 174 305 offenbart Waschmittel, die 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-% Alkyl-Cellulose, Hydroxyalkyl-Cellulose oder Alkyl-Hydroxyalkyl-Cellulose sowie 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% Tensid enthalten, wobei die Tensidkomponente im wesentlichen aus C<sub>10</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylbenzolsulfonat besteht und weniger als 5 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat mit Alkylresten von C<sub>13</sub> und höher aufweist. Die europäische Patentschrift EP 0 271 312 betrifft schmutzablösevermögende Wirkstoffe, unter diesen Cellulosealkylether und Cellulosehydroxyalkylether (mit DS 1,5 bis 2,7 und Molmassen von 2000 bis 100000) wie Methylcellulose und Ethylcellulose, die mit Persauerstoffbleichmittel im Gewichtsverhältnis (bezogen auf den Aktivsauerstoffgehalt des Bleichmittels) von 10:1 bis 1:10 eingesetzt werden sollen. Die europäische Patentanmeldung EP 0 634 481 betrifft ein Waschmittel, das Alkalipercarbonat und ein oder mehrere nichtionische Cellulosederivate enthält. Ausdrücklich offenbart sind unter letzteren lediglich Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose und Methylcellulose sowie - im Rahmen der Beispiele - die Methyl-hydroxyethylcellulose Tylose® MH50, die Hydroxypropyl-methylcellulose Methocel® F4M und Hydroxybutyl-methylcellulose. Aus der europäischen Patentschrift EP 0 948 591 B1 ist ein Waschmittel in flüssiger oder granularer Form bekannt, welches Geweben und Textilien, die damit gewaschen werden, Textilaussehensvoneile wie Pill-/Fusselverringerung, Antifarverblassung, verbesserte Abriebbeständigkeit und/oder verstärkte Weichheit verleiht und das 1 bis 80 Gew.-% Tensid, 1 bis 80 Gew.-% organischen oder anorganischen Builder, 0,1 bis 80 Gew.-% eines hydrophob modifizierten nichtionischen Celluloseethers mit einem Molgewicht von 10 000 bis 2 000 000 enthält, wobei die Modifikation in der Anwesenheit von gegebenenfalls oligomerisierten (Oligomerisationsgrad bis zu 20) Ethylenoxy- oder 2-Propylenoxy-Ethereinheiten und von C<sub>8-24</sub>-Alkylsubstituenten besteht und die Alkylsubstituenten in Mengen von 0,1-5 Gew.-%, bezogen auf das Celluloseether-Material, vorhanden sein müssen.

**[0003]** Bleichmittelhaltiges Waschmittel mit baumwollaktiven schmutzablösevermögenden Cellulosederivat ist aus WO 2004/069972 bekannt.

**[0004]** Wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit zu Polyesterfasern bei Textilien aus diesem Material besonders wirksame schmutzablösevermögende Wirkstoffe sind Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten. Schmutzablösevermögende Copolyester der genannten Art wie auch ihr Einsatz in Waschmitteln sind seit langer Zeit bekannt.

**[0005]** So beschreibt zum Beispiel die deutsche Offenlegungsschrift DT 16 17 141 ein Waschverfahren unter Einsatz von Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylenglykol-Copolymeren. Die deutsche Offenlegungsschrift DT 22 00 911 betrifft Waschmittel, die nichtionisches Tensid und ein Mischpolymer aus Polyoxyethylenglykol und Polyethylenterephthalat enthalten. In der deutschen Offenlegungsschrift DT 22 53 063 sind saure Textilausrüstungsmittel genannt, die ein Copolymer aus einer dibasischen Carbonsäure und einem Alkylen- oder Cycloalkylenpolyglykol sowie gegebenenfalls einem Alkylen- oder Cycloalkylenpolyglykol enthalten. Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylen-terephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, und deren Einsatz in Waschmitteln sind in der deutschen Patentschrift DE 28 57 292 beschrieben. Polymere mit Molgewicht 15 000 bis 50 000 aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 1000 bis 10 000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 2:1 bis 6:1 beträgt, können gemäß der

deutschen Offenlegungsschrift DE 33 24 258 in Waschmitteln eingesetzt werden. Das europäische Patent EP 066 944 betrifft Textilbehandlungsmittel, die einen Copolyester aus Ethylen glykol, Polyethylen glykol, aromatischer Dicarbonsäure und sulfonierter aromatischer Dicarbonsäure in bestimmten Molverhältnissen enthalten. Aus dem europäischen Patent EP 185 427 sind Methyl- oder Ethylgruppen-endverschlossene Polyester mit Ethylen- und/oder Propylen-terephthalat- und Polyethylenoxid-terephthalat-Einheiten und Waschmittel, die derartiges Soil-release-Polymer enthalten, bekannt.

Das europäische Patent EP 241 984 betrifft einen Polyester, der neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten auch substituierte Ethyleneinheiten sowie Glycerineinheiten enthält. Aus dem europäischen Patent EP 241 985 sind Polyester bekannt, die neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen- und/oder 3-Methoxy-1,2-propylengruppen sowie Glycerineinheiten enthalten und mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen endgruppenverschlossen sind. Die europäische Patentschrift EP 253 567 betrifft Soil-release-Polymere mit einer Molmasse von 900 bis 9000 aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, wobei die Polyethylen glykol-Einheiten Molgewichte von 300 bis 3000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 0,6 bis 0,95 beträgt. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 272 033 sind zumindest anteilig durch C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Acylreste endgruppenverschlossene Polyester mit Poly-propylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten bekannt. Das europäische Patent EP 274 907 beschreibt sulfoethyl-endgruppenverschlossene terephthalathaltige Soil-release-Polyester. In der europäischen Patentanmeldung EP 357 280 werden durch Sulfonierung ungesättigter Endgruppen Soil-Release-Polyester mit Terephthalat-, Alkylenglykol- und Poly-C<sub>2-4</sub>-Glykol-Einheiten hergestellt. Die deutsche Patentanmeldung DE 26 55 551 beschreibt die Umsetzung derartiger Polyester mit isocyanatgruppenhaltigen Polymeren und die Verwendung der so hergestellten Polymerisate gegen das Wiederaufziehen von Schmutz beim Waschen von synthetischen Fasern. Aus der deutschen Patentschrift DE 28 46 984 sind Waschmittel bekannt, die als schmutzablösevermögendes Polymer ein Umsetzungsprodukt eines Polyesters mit einem endständige Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymer, erhalten aus einem Diisocyanat und einem hydrophilen nichtionischen Macrodiol, enthalten.

**[0006]** Die aus dem umfangreichen Stand der Technik bekannten Polymere weisen den Nachteil auf, dass sie bei Textilien, die nicht oder zumindest nicht zum überwiegenden Teil aus Polyester bestehen, keine oder nur unzureichende Wirksamkeit besitzen. Ein großer Teil der heutigen Textilien besteht aber aus Baumwolle oder Baumwoll-Polyester-Mischgeweben, so dass ein Bedarf nach bei insbesondere fettigen Anschmutzungen auf derartigen Textilien besser wirksamen schmutzablösevermögenden Wirkstoffen besteht. Darüber hinaus müssen solche schmutzablösevermögenden Wirkstoffe in Gegenwart von normalerweise in Waschmitteln enthaltenen Bleichmitteln nicht nur stabil sein, sondern sollten gerade in solchen bleichmittelhaltigen Mitteln eine besonders gute Wirksamkeit aufweisen und wünschenswerterweise sogar die Wirksamkeit des Bleichmittels verbessern oder zumindest nicht beeinträchtigen.

**[0007]** Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe durch die Verwendung von bestimmten niedrig carboxyalkylierten Cellulosederivaten gelöst werden kann.

**[0008]** Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines schmutzablösevermögenden Cellulosederivats, das erhältlich ist durch Alkylierung und Carboxyalkylierung von Cellulose, zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien, die aus Baumwolle bestehen oder Baumwolle enthalten, wobei das Cellulosederivat gemäßigt 0,4 bis 2,7 Alkylgruppen und 0,001 bis 0,3 Carboxyalkylgruppen pro Anhydroglykosemonomereinheit enthält.

**[0009]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Waschen von Textilien, bei dem ein Waschmittel und ein entsprechendes schmutzablösevermögendes Cellulosederivat, das erhältlich ist durch Alkylierung und Carboxyalkylierung von Cellulose, zum Einsatz kommen. Dieses Verfahren kann manuell oder vorzugsweise mit Hilfe einer üblichen Haushaltswaschmaschine ausgeführt werden. Dabei ist es möglich, das insbesondere bleichmittelhaltige Waschmittel und das schmutzablösevermögende Cellulosederivat gleichzeitig oder nacheinander anzuwenden. Die gleichzeitige Anwendung lässt sich besonders vorteilhaft durch den Einsatz eines Waschmittels, welches das schmutzablösevermögende Cellulosederivat enthält, durchführen.

**[0010]** Besonders ausgeprägt ist der waschleistungsverstärkende Effekt der erfindungsgemäß zu verwendenden Cellulosederivate bei mehrfacher Anwendung, das heißt insbesondere zur Entfernung von Anschmutzungen von entsprechenden Textilien, die bereits bei Anwesenheit des Cellulosederivats gewaschen und/oder nachbehandelt worden waren, bevor sie mit der Anschmutzung versehen werden. Im Zusammenhang mit der Nachbehandlung ist darauf hinzuweisen, dass sich der bezeichnete positive Aspekt auch durch ein Waschverfahren realisieren lässt, bei dem das Textil nach dem eigentlichen Waschvorgang, der mit Hilfe eines Waschmittels, welches ein genanntes Cellulosederivat enthalten kann, aber in diesem Fall auch frei von diesem sein kann, ausgeführt wird, mit einem Nachbehandlungsmittel, beispielsweise im Rahmen eines Weichspülschrittes, welches ein erfindungsgemäß zu verwendendes Cellulosederivat enthält, in Kontakt gebracht wird. Auch bei dieser Vorgehensweise tritt beim nächsten Waschvorgang, auch wenn gewünschtenfalls abermals ein Waschmittel ohne ein genanntes Cellulosederivat verwendet wird, der waschleistungsverstärkende Effekt der erfindungsgemäß zu verwendenden Cellulosederivate auf. Dieser ist deutlich höher als einer sich bei Einsatz eines Cellulosederivats mit höherem Carboxyalkylierungsgrad ergebender.

**[0011]** Bevorzugte Cellulosederivate sind solche, die mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Gruppen, insbesondere C<sub>1</sub>-bis C<sub>3</sub>-Gruppen alkyliert sind und zusätzlich C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Carboxyalkylgruppen, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Carboxyalkylgruppen und be-

sonders bevorzugt C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>-Carboxyalkylgruppen, tragen (bei den angegebenen C-Zahlen wird bei den Carboxyalkylgruppen das Carboxy-C-Atom nicht mitgezählt). Diese können in bekannter Weise durch Umsetzung von Cellulose mit entsprechenden Alkylierungsmitteln, beispielsweise Alkylhalogeniden oder Alkylsulfaten, und anschließende Umsetzung mit entsprechenden Halogenalkylcarbonsäuren, wie beispielsweise Chloressigsäure, 3-Chlorpropionsäure und/oder 4-Chlorbutansäure, erhalten werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind im Cellulosederivat gemäß 0,5 bis 2,5, insbesondere 1 bis 2 Alkylgruppen und 0,002 bis 0,2, insbesondere 0,005 bis 0,1 Carboxyalkylgruppen pro Anhydroglykosemonomereinheit enthalten. Die mittlere Molmasse der erfindungsgemäß eingesetzten Cellulosederivate liegt vorzugsweise im Bereich von 10 000 D bis 150 000 D, insbesondere von 40 000 D bis 120 000 D und besonders bevorzugt im Bereich von 70 000 D bis 110 000 D. Die Bestimmung des Polymerisationsgrads beziehungsweise des Molekulargewichts des schmutzablösevermögenden Cellulosederivats basiert auf der Bestimmung der Grenzviskositätszahl an hinreichend verdünnten wäßrigen Lösungen mittels einem Ubbelohde Kapillarviskosimeter (Kapillare 0c). Unter Verwendung einer Konstanten [H. Staudinger und F. Reinecke, "Über Molekulargewichtsbestimmung an Celluloseethern", Liebigs Annalen der Chemie 535, 47 (1938)] und eines Korrekturfaktors [F. Rodriguez und L. A. Goettler, "The Flow of Moderately Concentrated Polymer Solutions in Water", Transactions of the Society of Rheology VIII, 3 17 (1964)] lässt sich hieraus der Polymerisationsgrad sowie unter Einbezug der Substitutionsgrade (DS und MS) das korrespondierende Molekulargewicht berechnen.

**[0012]** Die erfindungsgemäß verwendeten Cellulosederivate sind wie geschildert auf einfacher Weise herstellbar und ökologisch sowie toxikologisch unbedenklich. Sie führen zu einer signifikant besseren Ablösung von insbesondere Fett- und Kosmetik-Anschmutzungen auf Baumwolle beziehungsweise baumwollhaltigen Geweben als dies bei Verwendung bisher für diesen Zweck bekannter Verbindungen der Fall ist. Alternativ können bei gleichbleibendem Fettablösevermögen bedeutende Mengen an Tensiden eingespart werden.

**[0013]** Die erfindungsgemäße Verwendung kann im Rahmen eines Waschprozesses derart erfolgen, dass man das Cellulosederivat einer waschmittelhaltigen Flotte zusetzt oder vorzugsweise das Cellulosederivat als Bestandteil eines Waschmittels in die Flotte einbringt.

**[0014]** Die erfindungsgemäße Verwendung im Rahmen eines Wäschenachbehandlungsverfahrens kann entsprechend derart erfolgen, dass man das Cellulosederivat der Spülflotte separat zusetzt, die nach dem unter Anwendung eines insbesondere bleichmittelhaltigen Waschmittels erfolgten Waschgang zum Einsatz kommt, oder es als Bestandteil des Wäschenachbehandlungsmittels, insbesondere eines Weichspülers, einbringt. Bei diesem Aspekt der Erfindung kann das genannte Waschmittel ebenfalls ein erfindungsgemäß zuwendendes Cellulosederivat enthalten, kann jedoch auch frei von diesem sein.

**[0015]** Waschmittel, die ein erfindungsgemäß zuwendendes Cellulosederivat enthalten oder mit diesem zusammen verwendet beziehungsweise im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, können alle üblichen sonstigen Bestandteile derartiger Mittel enthalten, die nicht in unerwünschter Weise mit dem erfindungswesentlichen Cellulosederivat wechselwirken. Vorzugsweise wird das Cellulosederivat in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 1 Gew.-% in Waschmittel eingearbeitet.

**[0016]** Überraschenderweise wurde gefunden, dass derartige Cellulosederivate mit den oben angegebenen Eigenschaften die Wirkung bestimmter anderer Wasch- und Reinigungsmittelinhaltstoffe positiv beeinflussen und dass umgekehrt die Wirkung des baumwollaktiven Soil-release Cellulosederivats durch bestimmte andere Waschmittelinhaltstoffe noch zusätzlich verstärkt wird. Diese Effekte treten insbesondere bei Bleichmitteln, bei enzymatischen Wirkstoffen, insbesondere Proteasen und Lipasen, bei wasserlöslichen anorganischen und/oder organischen Buildern, insbesondere auf Basis oxiderter Kohlenhydrate oder polymeren Polycarboxylaten, bei synthetischen Anionensäuren vom Sulfat- und Sulfonattyp, und bei Farübertragungsinhibitoren, beispielsweise Vinylpyrrolidon-, Vinylpyridin- oder Vinylimidazol-Polymeren oder -Copolymeren oder entsprechenden Polybetainen, auf, weshalb der Einsatz mindestens eines der genannten weiteren Inhaltsstoffe zusammen mit erfindungsgemäß zuwendenden Cellulosederivaten bevorzugt ist.

**[0017]** Ein Mittel, welches ein erfindungsgemäß zuwendendes Cellulosederivat enthält oder mit diesem zusammen verwendet wird beziehungsweise im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommt, enthält vorzugsweise Bleichmittel auf Persauerstoffbasis, insbesondere in Mengen im Bereich von 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, sowie gegebenenfalls Bleichaktivator, insbesondere in Mengen im Bereich von 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%. Die in Betracht kommenden Bleichmittel sind vorzugsweise die in Waschmitteln in der Regel verwendeten Persauerstoffverbindungen wie Percarbonatsäuren, beispielsweise Dodecandipersäure oder Phthaloylaminoperoxicapsäure, Wasserstoffperoxid, Alkaliperborat, das als Tetra- oder Monohydrat vorliegen kann, Percarbonat, Perpyrophosphat und Persilikat, die in der Regel als Alkalosalze, insbesondere als Natriumsalze, vorliegen. Derartige Bleichmittel sind in Waschmitteln, welche ein erfindungsgemäß zuwendendes Cellulosederivat enthalten, vorzugsweise in Mengen bis zu 25 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, vorhanden, wobei insbesondere Percarbonat zum Einsatz kommt. Die fakultativ vorhandene Komponente der Bleichaktivatoren umfasst die üblicherweise verwendeten N- oder O-Acylderivate, beispielsweise mehrfach acyierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenediamin, acyierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglukuril, N-acyierte Hydantoin-Ne, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride,

insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-isonoronanoyl-phenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose, sowie kationische Nitrilderivate wie Trimethylammoniumacetoni-tril-Salze. Die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Perverbindungen bei der Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen beziehungsweise granuliert worden sein, wobei mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granulierte Tetraacetylethylendiamin mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, wie es beispielsweise nach dem in der europäischen Patentschrift EP 37 026 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, granulierte 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, wie es nach dem in der deutschen Patentschrift DD 255 884 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, und/oder nach den in den internationalen Patentanmeldungen WO 00/50553, WO 00/50556, WO 02/12425, WO 02/12426 oder WO 02/26927 beschriebenen Verfahren in Teilchenform konfektioniertes Trialkylammoniumacetoni-tril besonders bevorzugt ist. In Waschmitteln sind derartige Bleichaktivatoren vorzugsweise in Mengen bis zu 8 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

**[0018]** In einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein erfundungsgemäßes, erfundungsgemäß verwendetes oder im erfundungsgemäßen Verfahren eingesetztes Mittel nichtionisches Tensid, ausgewählt aus Fettalkylpolyglykosiden,

Fettalkylpolyalkoxylaten, insbesondere -ethoxylaten und/oder -propoxylaten, Fettsäurepolyhydroxyamiden und/oder Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukten von Fettalkylaminen, vicinalen Diolen, Fettsäurealkylestern und/oder Fettsäureamiden sowie deren Mischungen, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%.

**[0019]** Eine weitere Ausführungsform derartiger Mittel umfaßt die Anwesenheit von synthetischem Anionentsid vom Sulfat- und/oder Sulfonattyp, insbesondere Fettalkylsulfat, Fettalkylethersulfat, Sulfofettsäureester und/oder Sulfofettsäuredisalze, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Ges.-%. Bevorzugt wird das Anionentsid aus den Alkyl- bzw. Alkenylsulfaten und/oder den Alkyl- bzw. Alkenylethersulfaten ausgewählt, in denen die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe 8 bis 22, insbesondere 12 bis 18 C-Atome besitzt. Bei diesen handelt es sich üblicherweise nicht um Einzelsubstanzen, sondern um Schnitte oder Mischungen. Darunter sind solche bevorzugt, deren Anteil an Verbindungen mit längerkettigen Resten im Bereich von 16 bis 18 C-Atomen über 20 Gew.-% beträgt.

**[0020]** Zu den in Frage kommenden nichtionischen Tensiden gehören die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate und/oder Propoxylate von gesättigten oder ein- bis mehrfach ungesättigten linearen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxylierungsgrad der Alkohole liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Alkoxylate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate, primärer Alkohole mit linearen, insbesondere Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Resten sowie deren Gemische. Außerdem sind entsprechende Alkoxylierungsprodukte von Fettalkylaminen, vicinalen Diolen und Carbonsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten Alkoholen entsprechen, verwendbar. Darüberhinaus

kommen die Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Insertionsprodukte von Fettsäurealkylestern, wie sie gemäß dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 angegebenen Verfahren hergestellt werden können, sowie Fettsäurepolyhydroxyamide, wie sie gemäß den Verfahren der US-amerikanischen Patentschriften US 1 985 424, US 2 016 962 und US 2 703 798 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 92/06984 hergestellt werden können, in Betracht.

Zur Einarbeitung in die erfundungsgemäßen Mittel geeignete sogenannte Alkylpolyglykoside sind Verbindungen der allgemeinen Formel  $(G)_n\text{-OR}^{12}$ , in der  $R^{12}$  einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykoseeinheit und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten. Derartige Verbindungen und ihre Herstellung werden zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 92 355, EP 301 298, EP 357 969 und EP 362 671 oder der US-amerikanischen Patentschrift US 3 547 828 beschrieben. Bei der Glykosidkomponente  $(G)_n$  handelt es sich um Oligo- oder Polymere aus natürlich vorkommenden Aldose- oder Ketose-Monomeren, zu denen insbesondere Glucose, Mannose, Fruktose,

Galaktose, Talose, Gulose, Altrose, Allose, Idose, Ribose, Arabinose, Xylose und Lyxose gehören. Die aus derartigen glykosidisch verknüpften Monomeren bestehenden Oligomere werden außer durch die Art der in ihnen enthaltenen Zucker durch deren Anzahl, den sogenannten Oligomerisierungsgrad, charakterisiert. Der Oligomerisierungsgrad n nimmt als analytisch zu ermittelnde Größe im allgemeinen gebrochene Zahlenwerte an; er liegt bei Werten zwischen 1 und 10, bei den vorzugsweise eingesetzten Glykosiden unter einem Wert von 1,5, insbesondere zwischen 1,2 und 1,4,

Bevorzugter Monomer-Baustein ist wegen der guten Verfügbarkeit Glucose. Der Alkyl- oder Alkenylteil  $R^{12}$  der Glykoside stammt bevorzugt ebenfalls aus leicht zugänglichen Derivaten nachwachsender Rohstoffe, insbesondere aus Fettalkoholen, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Glykoside eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die primären Alkohole mit linearen Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugte Alkylglykoside enthalten einen Kokosfettalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen  $R^{12}\text{=Dodecyl}$  und  $R^{12}\text{=Tetradecyl}$ .

**[0021]** Nichtionisches Tensid ist in Mitteln, welche einen erfundungsgemäß verwendeten Soil-release Wirkstoff enthalten, erfundungsgemäß verwendet oder im erfundungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, vorzugsweise in Mengen

von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten, wobei Mengen im oberen Teil dieses Bereiches eher in flüssigen Waschmitteln anzutreffen sind und teilchenförmige Waschmittel vorzugsweise eher geringere Mengen von bis zu 5 Gew.-% enthalten.

**[0022]** Die Mittel können stattdessen oder zusätzlich weitere Tenside, vorzugsweise synthetische Aniontenside des Sulfat- oder Sulfonat-Typs, wie beispielsweise Alkylbenzolsulfonate, in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 18 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Als für den Einsatz in derartigen Mitteln besonders geeignete synthetische Aniontenside sind die Alkyl- und/oder Alkenylsulfate mit 8 bis 22 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation tragen, zu nennen. Bevorzugt sind die Derivate der Fettalkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigtketiger Analoga, der sogenannten Oxoalkohole. Die Alkyl- und Alkenylsulfate können in bekannter Weise durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltrioxid oder Chlorsulfinsäure, und anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden. Zu den einsetzbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören auch die sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, sogenannte Ethersulfate. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 2 bis 30, insbesondere 4 bis 10 Ethylenglykol-Gruppen pro Molekül. Zu den geeigneten Aniontensiden vom Sulfonat-Typ gehören die durch Umsetzung von Fettsäureestern mit Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisation erhältlichen  $\alpha$ -Sulfoester, insbesondere die sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die durch formale Verseifung aus diesen hervorgehenden Sulfovetsäuren.

**[0023]** Als weitere fakultative tensidische Inhaltsstoffe kommen Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuregemischen, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifen geeignet sind. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 Gew.-% bis 100 Gew.-% aus gesättigten  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettsäureseifen und zu bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Vorzugsweise ist Seife in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Insbesondere in flüssigen Mitteln, welche ein erfindungsgemäß verwendetes Polymer enthalten, können jedoch auch höhere Seifenmengen von in der Regel bis zu 20 Gew.-% enthalten sein.

**[0024]** Gewünschtenfalls können die Mittel auch Betaine und/oder kationische Tenside enthalten, die - falls vorhanden - vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 7 Gew.-% eingesetzt werden. Unter diesen sind die unten diskutierten Esterquats besonders bevorzugt.

**[0025]** In einer weiteren Ausführungsform enthält das Mittel wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen Builder, insbesondere ausgewählt aus Alkalialumosilikat, kristallinem Alkalisilikat mit Modul über 1, monomerem Polycarboxylat, polymerem Polycarboxylat und deren Mischungen, insbesondere in Mengen im Bereich von 2,5 Gew.-% bis 60 Gew.-%.

**[0026]** Das Mittel enthält vorzugsweise 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören insbesondere solche aus der Klasse der Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, sowie der polymeren (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe

**[0027]** Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymere ungesättiger Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 und 200000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 bis 100000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymeren der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylether, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten  $C_3$ - $C_8$ -Carbonsäure und vorzugsweise von einer  $C_3$ - $C_4$ -Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth-)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer  $C_4$ - $C_8$ -Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von  $C_1$ - $C_4$ -Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleinat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleat zwischen 1:1 und 4:1, vor-

zugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure

beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind,

besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in dem Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im Allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200000, vorzugsweise zwischen 200 und 50000 und insbesondere zwischen 3000 und 10000 auf. Sie können,

insbesondere zur Verstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Polycarbonsäuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalosalze, eingesetzt.

**[0028]** Derartige organische Buildersubstanzen sind vorzugsweise in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, Mitteln eingesetzt.

**[0029]** Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Alumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith NaA und gegebenenfalls NaX, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 mm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 mm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm. Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO<sub>2</sub> 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 Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> von 1:2 bis 1:2,8. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portil® im Handel erhältlich. Solche mit einem molaren Verhältnis Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> von 1:1,9 bis 1:2,8 können nach dem

Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Sie werden im Rahmen der Herstellung bevorzugt als Feststoff und nicht in Form einer Lösung zugegeben. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2x-1</sub>·yH<sub>2</sub>O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. 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 (Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·yH<sub>2</sub>O) bevorzugt, wobei β-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. δ-Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260

610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 425 428 beschrieben, können in Mitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer enthalten, eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder der europäischen Patentanmeldung EP 0 294 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform von Waschmitteln, welche ein erfindungsgemäß verwendetes Cellulosederivat enthalten, eingesetzt. Deren Gehalt an Alkalisilikaten beträgt vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% und insbesondere 5 Gew.-% bis 35

Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt der Gehalt an Alkalisilikat vorzugsweise 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, beträgt dann vorzugsweise 4:1 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe

als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

**[0030]** Zusätzlich zum genannten anorganischen Builder können weitere wasserlösliche oder wasserunlösliche anorganische Substanzen in den Mitteln, welche ein erfindungsgemäß zu verwendendes Cellulosederivat enthalten, mit diesem zusammen verwendet beziehungsweise in erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, enthalten sein. Geeignet sind in diesem Zusammenhang die Alkalcarbonate, Alkalihydrogencarbonate und Alkalisulfale sowie deren Gemische. Derartiges zusätzliches anorganisches Material kann in Mengen bis zu 70 Gew.-% vorhanden sein.

**[0031]** Zusätzlich können die Mittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzyme, Enzymstabilisatoren, Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Aminopolycarbonsäuren, Aminohydroxypoiycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren und/oder Aminopolyphosphonsäuren, Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, Lösungsmittel und optische Aufheller, beispielsweise Stilbendisulfonsäurederivate. Vorzugsweise sind in Mitteln, welche ein erfindungsgemäß verwendetes Cellulosederivat enthalten, bis zu 1 Gew.-%, insbesondere 0.01 Gew.-% bis 0.5 Gew.-% optische Aufheller, insbesondere Verbindungen aus der Klasse der substituierten 4,4'-Bis-(2,4,6-triamino-s-triazinyl)-stilben-2,2'-disulfonsäuren, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0.1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle, insbesondere Aminoalkylenphosphonsäuren und deren Salze und bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Schauminhibitoren enthalten, wobei sich die genannten Gewichtsanteile jeweils auf gesamtes Mittel beziehen.

**[0032]** Lösungsmittel, die insbesondere bei flüssigen Mitteln eingesetzt werden können, sind neben Wasser vorzugsweise solche, die wassermischbar sind. Zu diesen gehören die niederen Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol, iso-Propanol, und die isomeren Butanole, Glycerin, niedere Glykole, beispielsweise Ethylen- und Propylenglykol, und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. In derartigen flüssigen Mitteln liegen die erfindungsgemäß verwendeten Cellulosederivate in der Regel gelöst oder in suspendierter Form vor.

**[0033]** Gegebenenfalls anwesende Enzyme werden vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Protease, Amylase, Lipase, Cellulase, HemiceHulase, Oxidase, Peroxidase oder Mischungen aus diesen ausgewählt. In erster Linie kommt aus Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilzen, gewonnene Protease in Frage. Sie kann in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen werden, die zum Beispiel in den deutschen Offenlegungsschriften DE 19 40 488, DE 20 44 161, DE 21 01 803 und DE 21 21 397, den US-amerikanischen Patentschriften US 3 623 957 und US 4 264 738. der europäischen Patentanmeldung EP 006 638 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 91/02792 beschrieben sind. Proteasen sind im Handel beispielsweise unter den Namen BLAP®, Savinase®, Esperase®, Maxatase®, Optimase®, Alcalase®, Durazym® oder Maxapem® erhältlich. Die einsetzbare Lipase kann aus Humicola lanuginosa, wie beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 258 068, EP 305 216 und EP 341 947 beschrieben, aus Bacillus-Arten, wie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 91/16422 oder der europäischen Patentanmeldung EP 384 717 beschrieben, aus Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 468 102, EP 385 401, EP 375 102, EP 334 462, EP 331 376, EP 330 641, EP 214 761, EP 218 272 oder EP 204 284 oder der internationalen Patentanmeldung WO 90/10695 beschrieben, aus Fusarium-Arten, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 130 064 beschrieben, aus Rhizopus-Arten, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 117 553 beschrieben, oder aus Aspergillus-Arten, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 167 309 beschrieben, gewonnen werden. Geeignete Lipasen sind beispielsweise unter den Namen Lipolase®, Lipozym®, Lipomax®, Lipex®, Amano®, Lipase, Toyo-Jozo®-Lipase, Meito®-Lipase und Diosynth®-Lipase im Handel erhältlich. Geeignete Amylasen sind beispielsweise unter den Namen Maxamyl®, Termamyl®, Duramyl® und Purafect® OxAm handelsüblich. Die einsetzbare Cellulase kann ein aus Bakterien oder Pilzen gewinnbares Enzym sein, welches ein pH-Optimum vorzugsweise im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich von 6 bis 9,5 aufweist. Derartige Cellulasen sind beispielsweise aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 31 17 250, DE 32 07 825, DE 32 07 847, DE 33 22 950 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 265 832, EP 269 977, EP 270 974, EP 273 125 sowie EP 339 550 und den internationalen Patentanmeldungen WO 95/02675 und WO 97/14804 bekannt und unter den Namen Celluzyme®, Carezyme® und Ecostone® handelsüblich.

**[0034]** Zu den gegebenenfalls, insbesondere in flüssigen Mitteln vorhandenen üblichen Enzymstabilisatoren gehören Aminoalkohole, beispielsweise Mono-, Di-, Triethanol- und -propanol-amin und deren Mischungen, niedere Carbonsäuren, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 376 705 und EP 378 261 bekannt, Borsäure beziehungsweise Alkaliborate, Borsäure-Carbonsäure-Kombinationen, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 451 921 bekannt, Borsäureester, wie beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 93/11215 oder der europäischen Patentanmeldung EP 511 456 bekannt, Boronsäurederivate, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 583 536 bekannt, Calciumsalze, beispielsweise die aus der europäischen Patentschrift EP 28 865 bekannte Ca-Ameisensäure-Kombination, Magnesiumsalze, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 378 262 bekannt, und/oder schwefelhaltige Reduktionsmittel, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 080 748 oder EP 080 223 bekannt.

**[0035]** Zu den geeigneten Schauminhibitoren gehören langketige Seifen, insbesondere Behenseife. Fettsäureamide.

Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse, Organopolysiloxane und deren Gemische, die darüberhinaus mikrofeine, gegebenenfalls silanierte oder anderweitig hydrophobierte Kieselsäure enthalten können. Zum Einsatz in partikelförmigen Mitteln sind derartige Schauminhibitoren vorzugsweise an granulare, wasserlösliche Trägersubstanzen gebunden, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 34 36 194, den europäischen Patentanmeldungen EP 262 5 588, EP 301 414, EP 309 931 oder der europäischen Patentschrift EP 150 386 beschrieben.

**[0036]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel, in das erfindungsgemäß zu verwendendes Cellulosederivat eingearbeitet wird, teilchenförmig und enthält bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% Bleichmittel, insbesondere Alkalipercarbonat, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% Bleichaktivator, 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% anorganischen Builder, bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, 10 Gew.-% bis 25 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% nichtionisches Tensid und bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 25 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalcarbonat und/oder hydrogencarbonat.

**[0037]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel, in das erfindungsgemäß zu verwendendes Cellulosederivat eingearbeitet wird, flüssig und enthält 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 12 Gew.-% bis 22,5 Gew.-% nichtionisches Tensid, 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2,5 Gew.-% bis 8 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 3 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere 4,5 Gew.-% bis 12,5 Gew.-% Seife, 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 4 Gew.-% organischen Builder, insbesondere Polycarboxylat wie Citrat, bis zu 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle, wie Phosphonat, und neben gegebenenfalls enthaltenem Enzym, Enzymstabilisator, Farb- und/oder Duftstoff Wasser und/oder wassermischbares Lösungsmittel.

**[0038]** Möglich ist auch die Verwendung einer Kombination aus genanntem baumwollaktivem schmutzablösevermögendem Cellulosederivat mit einem polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymer aus einer Dicarbonsäure und einem gegebenenfalls polymeren Diol zur Verstärkung der Reinigungsleistung von bleichmittelhaltigen Waschmitteln beim Waschen von Textilien. Auch im Rahmen erfindungsgemäßer Mittel und des erfindungsgemäßen Verfahrens sind solche Kombinationen aus genanntem baumwollaktivem schmutzablösevermögendem Cellulosederivat mit einem polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymer möglich.

**[0039]** Zu den bekanntlich polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymeren, die zusätzlich zu den erfindungswesentlichen Cellulosederivaten eingesetzt werden können, gehören Copolyester aus Dicarbonsäuren, beispielsweise Adipinsäure, Phthalsäure oder Terephthalsäure, Diolen, beispielsweise Ethylenglykol oder Propylenglykol, und Polydiolen, beispielsweise Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol. Zu den bevorzugt eingesetzten schmutzablösevermögenden Polyesteren gehören solche Verbindungen, die formal durch Veresterung zweier Monomerteile zugänglich sind, wobei das erste Monomer eine Dicarbonsäure HOOC-Ph-COOH und das zweite Monomer ein Diol HO-(CHR<sup>11</sup>)<sub>a</sub>OH, das auch als polymeres Diol H-(O-(CHR<sub>11</sub>)<sub>a</sub>)<sub>b</sub>OH vorliegen kann, ist. Darin bedeutet Ph einen o-, m- oder p-Phenylrest, der 1 bis 4 Substituenten, ausgewählt aus Alkylresten mit 1 bis 22 C-Atomen, Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen und deren Mischungen, tragen kann, R<sup>11</sup> Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen und deren Mischungen, a eine Zahl von 2 bis 6 und b eine Zahl von 1 bis 300. Vorzugsweise liegen in den aus diesen erhältlichen Polyesteren sowohl Monomerdioleinheiten -O-(CHR<sub>11</sub>)<sub>a</sub>O- als auch Polymerdioleinheiten -(O-(CHR<sup>11</sup>)<sub>a</sub>)<sub>b</sub>O- vor. Das molare Verhältnis von Monomerdioleinheiten zu Polymerdioleinheiten beträgt vorzugsweise 100:1 bis 1:100, insbesondere 10:1 bis 1:10. In den Polymerdioleinheiten liegt der Polymerisationsgrad b vorzugsweise im Bereich von 4 bis 200, insbesondere von 12 bis 140. Das Molekulargewicht beziehungsweise das mittlere Molekulargewicht oder das Maximum der Molekulargewichtsverteilung bevorzugter schmutzablösevermögender Polyester liegt im Bereich von 250 bis 100 000, insbesondere von 500 bis 50 000. Die dem Rest Ph zugrundeliegende Säure wird vorzugsweise aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Trimellithsäure, Mellithsäure, den Isomeren der Sulfophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und Sulfoterephthalsäure sowie deren Gemischen ausgewählt. Sofern deren Säuregruppen nicht Teil der Esterbindungen im Polymer sind, liegen sie vorzugsweise in Salzform, insbesondere als Alkali- oder Ammoniumsalz vor. Unter diesen sind die Natrium- und Kaliumsalze besonders bevorzugt. Gewünschtenfalls können statt des Monomers HOOC-Ph-COOH geringe Anteile, insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% bezogen auf den Anteil an Ph mit der oben gegebenen Bedeutung, anderer Säuren, die mindestens zwei Carboxylgruppen aufweisen, im schmutzablösevermögenden Polyester enthalten sein. Zu diesen gehören beispielsweise Alkylen- und Alkenyldicarbonsäuren wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure. Zu den bevorzugten Diolen HO-(CHR<sup>11</sup>)<sub>a</sub>OH gehören solche, in denen R<sup>11</sup> Wasserstoff und a eine Zahl von 2 bis 6 ist, und solche, in denen a den Wert 2 aufweist und R<sup>11</sup> unter Wasserstoff und den Alkylresten mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 3C-Atomen ausgewählt wird. Unter den letztgenannten Diolen sind solche der Formel HO-CH<sub>2</sub>-CHR<sup>11</sup>-OH, in der R<sup>11</sup> die obengenannte Bedeutung besitzt, besonders bevorzugt. Beispiele für Diolkomponenten sind Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Decandiol, 1,2-Dodecandiol und Neopentylglykol. Besonders bevorzugt unter den polymeren Diolen ist Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse im Bereich von 1000 bis 6000.

**[0040]** Gewünschtenfalls können die wie oben beschrieben zusammengestzten Polyester auch endgruppenverschlossen sein, wobei als Endgruppen Alkylgruppen mit 1 bis 22C-Atomen und Ester von Monocarbonsäuren in Frage kommen.

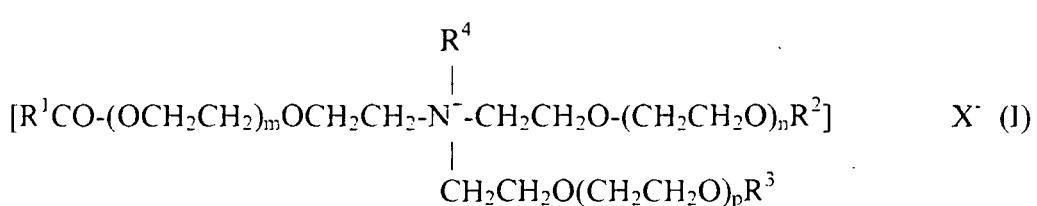
Den über Esterbindungen gebundenen Endgruppen können Alkyl-, Alkenyl- und Arylmonocarbonsäuren mit 5 bis 32 C-Atomen, insbesondere 5 bis 18 C-Atomen, zugrundeliegen. Zu diesen gehören Valeriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Undecensäure, Laurinsäure, Lauroleinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Myristoleinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Petroselinsäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolaidinsäure, Linolensäure, Eläostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Behensäure, Erucasäure, Brasidinsäure, Clupanodonsäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, Benzoësäure, die 1 bis 5 Substituenten mit insgesamt bis zu 25 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen tragen kann, beispielsweise tert.-Butylbenzoësäure. Den Endgruppen können auch Hydroxymonocarbonsäuren mit 5 bis 22 C-Atomen zugrundeliegen, zu denen beispielsweise Hydroxyvaleriansäure, Hydroxycapronsäure, Ricinolsäure, deren

5 Hydrierungsprodukt Hydroxystearinsäure sowie o-, m- und p-Hydroxybenzoësäure gehören. Die Hydroxymonocarbonsäuren können ihrerseits über ihre Hydroxylgruppe und ihre Carboxylgruppe miteinander verbunden sein und damit mehrfach in einer Endgruppe vorliegen. Vorzugsweise liegt die Anzahl der Hydroxymonocarbonsäureeinheiten pro Endgruppe, das heißt ihr Oligomerisierungsgrad, im Bereich von 1 bis 50. insbesondere von 1 bis 10. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die 10 Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, in Kombination mit den Cellulosederivaten verwendet.

15 [0041] Die schmutzablösevermögenden Polymere sind vorzugsweise wasserlöslich, wobei unter dem Begriff "wasserlöslich" eine Löslichkeit von mindestens 0,01 g, vorzugsweise mindestens 0,1 g des Polymers pro Liter Wasser bei Raumtemperatur und pH 8 verstanden werden soll. Bevorzugt eingesetzte Polymere weisen unter diesen Bedingungen jedoch eine Löslichkeit von mindestens 1 g pro Liter, insbesondere mindestens 10 g pro Liter auf.

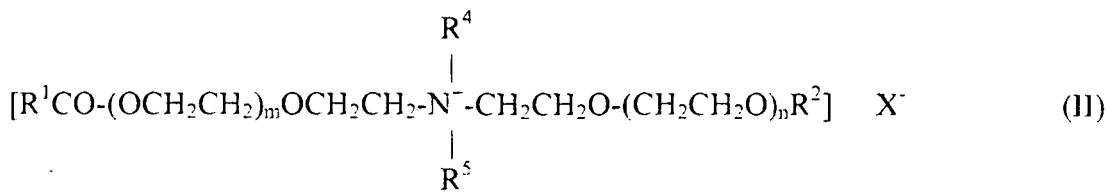
20 [0042] Bevorzugte Wäschennachbehandlungsmittel, die ein erfundungsgemäß zu verwendendes Cellulosederivat enthalten, weisen als wäscheweichmachenden Wirkstoff ein sogenanntes Esterquat auf, das heißt einen quaternierten Ester aus Carbonsäure und Aminoalkohol. Dabei handelt es sich um bekannte Stoffe, die man nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten kann. In diesem Zusammenhang sei auf die internationale 25 Patentanmeldung WO 91/01295 verwiesen, nach der man Triethanolamin in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Fettsäuren partiell verestert, Luft durchleitet und anschließend mit Dimethylsulfat oder Ethylenoxid quaterniert. Aus der deutschen Patentschrift DE 43 08 794 ist überdies ein Verfahren zur Herstellung fester Esterquats bekannt, bei dem man die Quaternierung von Triethanolaminestern in Gegenwart von geeigneten Dispergatoren, vorzugsweise Fettalkoholen, durchführt. Übersichten zu diesem Thema sind beispielsweise von R.Puchta et al. in Tens.Surf.Det., 30, 186 30 (1993). M.Brock in Tens.Surf.Det. 30. 394 (1993). R.Lagerman et al. in J.Am.Oil.Chem.Soc. 71. 97 (1994) sowie I.Shapiro in Cosm.Toil. 109, 77 (1994) erschienen.

35 [0043] In den Mitteln bevorzugte Esterquats sind quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze, die der Formel (I) folgen.



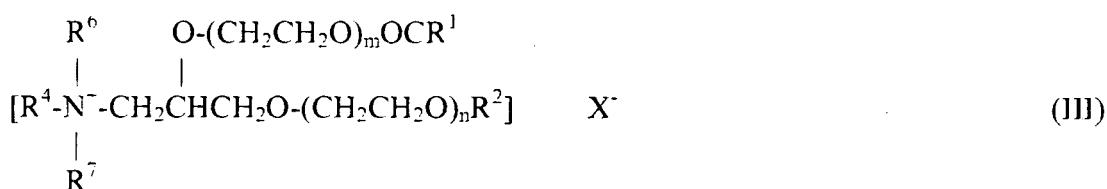
40 in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $\text{R}'\text{CO}$ ,  $\text{R}^4$  für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H}$ -Gruppe,  $m$ ,  $n$  und  $p$  in Summe für 45 0 oder Zahlen von 1 bis 12,  $q$  für Zahlen von 1 bis 12 und  $X^-$  für ein ladungsausgleichendes Anion wie Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Typische Beispiele für Esterquats, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, sind Produkte auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallen. Vorzugsweise werden 50 technische  $\text{C}_{12/18}$ -Kokosfettsäuren und insbesondere teilgehärtete  $\text{C}_{16/18}$ -Talg- beziehungsweise Palmfettsäuren sowie elaidinsäure-reiche  $\text{C}_{16/18}$ -Fettsäureschnitte eingesetzt. Zur Herstellung der quaternierten Ester können die Fettsäuren und das Triethanolamin in der Regel im molaren Verhältnis von 1,1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Esterquats hat sich ein Einsatzverhältnis von 1,2 : 1 bis 2,2 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1,9 : 1 als besonders vorteilhaft erwiesen. Die bevorzugt eingesetzten Esterquats stellen technische Mischungen von Mono-, Di- und Triestern mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 1,5 bis 1,9 dar und leiten sich von 55 technischer  $\text{C}_{16/18}$ -Talg- bzw. Palmfettsäure (Iodzahl 0 bis 40) ab. Quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (I), in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^2$  für  $\text{R}'\text{CO}$ ,  $\text{R}^3$  für Wasserstoff,  $\text{R}^4$  für eine Methylgruppe,  $m$ ,  $n$  und  $p$  für 0 und  $X^-$  für Methylsulfat steht, haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen.

[0044] Neben den quaternierten Carbonsäuretriethanolaminestersalzen kommen als Esterquats auch quaternierte Estersalze von Carbonsäuren mit Diethanolalkylaminen der Formel (II) in Betracht,



in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^2$  für Wasserstoff oder  $\text{R}^1\text{CO}$ ,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $m$  und  $n$  in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und  $\text{X}^-$  für ein ladungsausgleichendes Anion wie Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

15 [0045] Als weitere Gruppe geeigneter Esterquats sind schließlich die quaternierten Estersalze von Carbonsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen der Formel (III) zu nennen.



in der  $\text{R}'\text{CO}$  für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^2$  für Wasserstoff oder  $\text{R}'\text{CO}$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $m$  und  $n$  in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und  $\text{X}^-$  für ein ladungsausgleichendes Anion wie Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

30 [0046] Hinsichtlich der Auswahl der bevorzugten Fettsäuren und des optimalen Veresterungsgrades gelten die für (I) genannten beispielhaften Angaben sinngemäß auch für die Esterquats der Formeln (II) und (III). Üblicherweise gelangen die Esterquats in Form 50 bis 90 gewichtsprozentiger alkoholischer Lösungen in den Handel, die auch problemlos mit Wasser verdünnt werden können, wobei Ethanol, Propanol und Isopropanol die üblichen alkoholischen Lösungsmittel sind.

35 [0047] Esterquats werden vorzugsweise in Mengen von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 20 Ges.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Wäschennachbehandlungsmittel, verwendet. Gewünschtenfalls können die erfundungsgemäß verwendeten Wäschennachbehandlungsmittel zusätzlich oben aufgeführte Waschmittelinhaltsstoffe enthalten, sofern sie nicht in unzumutbarer Weise negativ mit dem Esterquat wechselwirken. Bevorzugt handelt es sich um ein flüssiges, wasserhaltiges Mittel.

#### 40 Beispiele

Beispiel 1:

[0048] Durch einfaches Vermischen der Bestandteile wurden ein Flüssigwaschmittel (V1), enthaltend

45	ABS	10 Gew.-%
	FAEOS	5 Gew.-%
	C <sub>12/14</sub> 7 EO	10 Gew.-%
	C <sub>12/18</sub> -Fettsäure	5 Gew.-%
	Glycerin	5 Gew.-%
	Na-Citrat	3 Gew.-%
	Protease/Amylase/Cellulase	1 Gew.-%
	Tinopal® DMS-X <sup>a)</sup>	0,2 Gew.-%
55	Wasser	auf 100 Gew.-%

---

a) Optischer Aufheller, Hersteller Ciba

und Waschmittel, die ansonsten identisch zusammengesetzt waren und die unter Reduzierung der Wassermenge 1 Gew.-% Methyl-carboxypropylcellulose mit mittlerem Methylierungsgrad 1,90 und mittlerem Carboxyalkylierungsgrad 0,01 (W1), 1 Gew.-% Methyl-carboxyethylcellulose mit mittlerem Methylierungsgrad 1,90 und mittlerem Carboxyalkylierungsgrad 0,09 (W2) oder 1 Gew.-% Methyl-carboxyethylcellulose mit mittlerem Methylierungsgrad 1,56 und mittlerem Carboxyalkylierungsgrad 0,03 (W2) enthielten, hergestellt. Die eingesetzten Celluloseether wurden durch Umsetzung von Cellulose mit Chlormethan und anschließend der entsprechenden Chloralkancarbonsäure erhalten: ihre Molmassen lagen bei 78 000 D. Gewebe aus Baumwolle wurden wie folgt behandelt:

10	Wischgerät:	Miele W 918 Novotronic®
	Primärwaschleistung:	Einlaugenverfahren Normalprogramm
	Waschtemperatur:	40°C
	Flottenvolumen:	15 l
	Wasserhärte:	16°dH
15	Füllwäsche:	3,5 kg saubere Wäsche
	Bestimmung:	3 - fach

20 [0049] Die Gewebe wurden unangeschmutzt dreimal mit dem jeweils zu testenden Waschmittel unter den oben angegebenen Bedingungen gewaschen und nach jeder Wäsche getrocknet. Nach dem dreimaligen Vorwaschen wurden die Gewebe mit folgenden standardisierten Anschmutzungen mit der Hand angeschmutzt:

0.10 g Lippenstift  
0.10 g schwarze Schuhcreme

25 [0050] Die angeschmutzten Gewebe wurden mit einer Minolta® CR 200 gemessen und anschließend 7 Tage bei RT gealtert. Danach wurden die angeschmutzten Gewebe auf Handtüchern aufgetackert und unter den oben angegebenen Bedingungen gewaschen.

[0051] Die Gewebe wurden getrocknet und erneut mit einer Minolta CR 200 gemessen. Dabei ergaben sich folgende Waschergebnisse (dde-Werte):

30

Tabelle 1:

	Lippenstift	Schuhcreme schwarz
V1	65,1	51,0
W1	77,6	57,6
W2	77,4	57,2
W3	72,9	54,2

40 [0052] Man erkennt, dass die Waschmittel mit den erfundungsgemäß zu verwendenden Cellulosederivat (W1, W2 und W3) eine deutlich bessere Waschleistung zeigen als das Mittel, dem dieses fehlt (V1).

Beispiel 2:

45 [0053] Wie in Beispiel 1 beschrieben wurden Waschversuche ausgeführt, wobei nun ein teilchenförmiges Waschmittel V2, enthaltend

50	ABS	11 Gew.-%
	C <sub>13/15</sub> 7 EO	3 Gew.-%
	Natriumcarbonat	20 Gew.-%
	Natriumhydrogencarbonat	5 Gew.-%
	Natriumsulfat	25 Gew.-%
	Natriumsilikat	5 Gew.-%
55	Natriumpercarbonat	13 Gew.-%
	TAED	5 Gew.-%
	Na-Polyacrylat	4,5 Gew.-%

(fortgesetzt)

Enzym <sup>a)</sup>	3,5 Gew.-%
Wasser	auf 100 Gew.-%
<hr/>	
a) granulare Kombination aus Protease, Amylase und Cellulase	

5 und und Waschmittel, die ansonsten identisch zusammengesetzt waren und die unter Reduzierung der Natriumsulfatmenge 1 Gew.-% Methyl-carboxypropylcellulose mit mittlerem Methylierungsgrad 1,90 und mittlerem Carboxyalkylierungsgrad 0,01 (W4). 1 Gew.-% Methyl-carboxyethylcellulose mit mittlerem Methylierungsgrad 1,90 und mittlerem Carboxyalkylierungsgrad 0,09 (W5) oder 1 Gew.-% Methyl-carboxyethylcellulose mit mittlerem Methylierungsgrad 1,56 und mittlerem Carboxyalkylierungsgrad 0,03 (W6) enthielten, zum Einsatz kamen. Dabei ergaben sich folgende Waschergebnisse (dde-Werte):

15 Tabelle 2:

	Lippenstift	Schuhcreme schwarz
V2	59,4	46,9
W4	74,2	54,4
W5	75,0	52,3
W6	75,4	52,7

25 [0054] Man erkennt auch hier, dass die Waschmittel mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Cellulosederivat (W4, W5 und W6) eine deutlich bessere Waschleistung zeigen als das Mittel, dem dieses fehlt (V2).

### Patentansprüche

1. Verwendung eines schmutzablösevermögenden Cellulosederivats, das erhältlich ist durch Alkylierung und Carboxyalkylierung von Cellulose, zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien, die aus Baumwolle bestehen oder Baumwolle enthalten, wobei das Cellulosederivat gemittelt 0,4 bis 2,7 Alkylgruppen und 0,001 bis 0,3 Carboxyalkylgruppen pro Anhydroglykosemonomereinheit enthält.
2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Textilien bereits bei Anwesenheit des Cellulosederivats gewaschen und/oder nachbehandelt worden waren, bevor sie mit der Anschmutzung versehen wurden.
3. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Cellulosederivat in Kombination mit einem polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymer aus einer Dicarbonsäure und einem gegebenenfalls polymeren Diol einsetzt.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Cellulosederivat mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Gruppen, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Gruppen alkyliert ist und zusätzlich C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Carboxyalkylgruppen, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Carboxyalkylgruppen, trägt.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Cellulosederivat gemittelt 0,5 bis 2,5, insbesondere 1 bis 2 Alkylgruppen und 0,002 bis 0,2, insbesondere 0,005 bis 0,1 Carboxyalkylgruppen pro Anhydroglykosemonomereinheit enthalten sind.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mittlere Molmasse des Cellulosederivats im Bereich von 10 000 D bis 150 000 D, insbesondere von 40 000 D bis 120 000 D und besonders bevorzugt im Bereich von 70 000 D bis 110 000 D liegt,
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem Waschmittel 5 Gew.-% bis 70 Gew.-% Bleichmittel auf Persauerstoffbasis sowie gegebenenfalls Bleichaktivator, insbesondere in Mengen im Bereich von 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%, enthalten ist.

8. Verfahren zum Waschen von Textilien, die aus Baumwolle bestehen oder Baumwolle enthalten, bei dem ein Waschmittel und ein schmutzablösevermögendes Cellulosederivat, das erhältlich ist durch Alkylierung und Carboxyalkylierung von Cellulose, zum Einsatz kommen, wobei das Cellulosederivat gemäßigt 0,4 bis 2,7 Alkylgruppen und 0,001 bis 0,3 Carboxyalkylgruppen pro Anhydroglukosemonomereinheit enthält.
- 5 9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Textil nach dem eigentlichen Waschvorgang, der mit Hilfe eines insbesondere bleichmittelhaltigen Waschmittels ausgeführt wird, mit einem Nachbehandlungsmittel, welches das Cellulosederivat enthält, in Kontakt gebracht wird.
- 10 10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein Wäschennachbehandlungsmittel einsetzt, welches das schmutzablösevermögende Cellulosederivat und Esterquat enthält.
- 15 11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel Esterquat in Mengen von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 20 Gew.-% enthält.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel das Cellulosederivat in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 1 Gew.-% enthält.

20 **Claims**

1. Use of a cellulose derivative with a soil detachment capacity which is obtainable by alkylating and carboxyalkylating cellulose for enhancing the cleaning performance of washing agents when washing textiles which consist of or contain cotton, wherein the cellulose derivative contains on average 0.4 to 2.7 alkyl groups and 0.001 to 0.3 carboxyalkyl groups per anhydroglucose monomer unit.
2. Use according to claim 1, **characterised in that** the textiles have already been washed and/or post-treated in the presence of the cellulose derivative before they were provided with soiling.
- 30 3. Use according to claim 1, **characterised in that** the cellulose derivative is used in combination with a polymer, prepared from a dicarboxylic acid and an optionally polymeric diol, which has a soil detachment capacity with regard to polyesters.
4. Use according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the cellulose derivative is alkylated with C<sub>1</sub> to C<sub>10</sub> groups, in particular C<sub>1</sub> to C<sub>3</sub> groups and additionally bears C<sub>1</sub> to C<sub>10</sub> carboxyalkyl groups, in particular C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> carboxyalkyl groups.
5. Use according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** in the cellulose derivative contains on average 0.5 to 2.5, in particular 1 to 2 alkyl groups and 0.002 to 0.2, in particular 0.005 to 0.1 carboxyalkyl groups per anhydroglucose monomer unit.
- 40 6. Use according to any one of claims 1 to 5, **characterised in that** the average molar mass of the cellulose derivative is in the range from 10,000 D to 150,000 D, in particular from 40,000 D to 120,000 D and particularly preferably in the range from 70,000 D to 110,000 D.
7. Use according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** in the washing agent contains 5 wt.% to 70 wt.% of peroxy-based bleaching agent and optionally bleach activator, in particular in quantities in the range from 2 wt.% to 10 wt.%.
- 50 8. A method for washing textiles which consist of or contain cotton, in which a washing agent and a cellulose derivative with a soil detachment capacity which is obtainable by alkylating and carboxyalkylating cellulose are used, wherein the cellulose derivative contains on average 0.4 to 2.7 alkyl groups and 0.001 to 0.3 carboxyalkyl groups per anhydroglucose monomer unit.
9. A method according to claim 8, **characterised in that**, after the actual washing process, which is carried out with the assistance of a washing agent in particular containing bleach, the textile is brought into contact with a post-treatment agent which contains the cellulose derivative.

10. A method according to claim 9, **characterised in that** a laundry post-treatment agent is used which contains the cellulose derivative with a soil detachment capacity and ester quat.
- 5      11. A method according to claim 10, **characterised in that** the agent contains ester quat in quantities of 5 wt.% to 25 wt.%, in particular of 8 wt.% to 20 wt.%.
12. A method according to any one of claims 8 to 11, **characterised in that** the agent contains the cellulose derivative in quantities of 0.1 wt.% to 2 wt.%, in particular of 0.5 wt.% to 1 wt.%.

10

**Revendications**

1. Utilisation d'un dérivé de cellulose apte à détacher les salissures, qui peut être obtenu par alkylation et carboxyalkylation de cellulose, pour le renforcement de la puissance de nettoyage de détergents lors du lavage de textiles, qui sont en coton ou qui contiennent du coton, le dérivé de cellulose contenant en moyenne 0,4 à 2,7 groupes alkyle et 0,001 à 0,3 groupe carboxyalkyle par unité monomère d'anhydroglycose.
- 15      2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les textiles ont déjà été lavés et/ou post-traités en présence du dérivé de cellulose, avant qu'ils ne reçoivent les salissures.
- 20      3. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'**on utilise le dérivé de cellulose en combinaison avec un polymère apte à détacher les salissures actif pour le polyester constitué par un acide dicarboxylique et un diol le cas échéant polymère.
- 25      4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** le dérivé de cellulose est alkylé avec des groupes en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, en particulier en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> et porte en outre des groupes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-carboxyalkyle, en particulier des groupes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carboxyalkyle.
- 30      5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** le dérivé de cellulose contient en moyenne 0,5 à 2,5, en particulier 1 à 2 groupes alkyle et 0,002 à 0,2, en particulier 0,005 à 0,1 groupe carboxyalkyle par unité monomère d'anhydroglycose.
- 35      6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** la masse molaire moyenne du dérivé de cellulose se situe dans la plage de 10 000 D à 150 000 D, en particulier de 40 000 D à 120 000 D et de manière particulièrement préférée dans la plage de 70 000 à 110 000 D.
- 40      7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** le détergent contient 5% en poids à 70% en poids d'agent de blanchiment à base de peroxygène ainsi que le cas échéant un activateur de blanchiment, en particulier en des quantités dans la plage de 2% en poids à 10% en poids.
- 45      8. Procédé pour le lavage de textiles qui sont en coton ou qui contiennent du coton, dans lequel on utilise un détergent et un dérivé de cellulose apte à détacher les salissures, qui peut être obtenu par alkylation et carboxyalkylation de cellulose, le dérivé de cellulose contenant en moyenne 0,4 à 2,7 groupes alkyle et 0,001 à 0,3 groupe carboxyalkyle par unité monomère d'anhydroglycose.
9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le textile est mis en contact, après le processus de lavage en soi, qui est réalisé à l'aide d'un détergent contenant en particulier un agent de blanchiment, avec un agent de post-traitement, qui contient le dérivé de cellulose.
- 50      10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce qu'**on utilise un agent de post-traitement du linge, qui contient le dérivé de cellulose apte à détacher les salissures et un esterquat.
11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** l'agent contient l'esterquat en des quantités de 5% en poids à 25% en poids, en particulier de 8% en poids à 20% en poids.
- 55      12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, **caractérisé en ce que** l'agent contient le dérivé de cellulose en des quantités de 0,1 % en poids à 2% en poids, en particulier de 0,5% en poids à 1% en poids.

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

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

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- US 4136038 A [0002]
- EP 0213729 A [0002]
- EP 0213730 A [0002]
- US 4000093 A [0002]
- US 4174305 A [0002]
- EP 0271312 A [0002]
- EP 0634481 A [0002]
- EP 0948591 B1 [0002]
- WO 2004069972 A [0003]
- DE DT1617141 [0005]
- DE DT2200911 [0005]
- DE DT2253063 [0005]
- DE 2857292 [0005]
- DE 3324258 [0005]
- EP 066944 A [0005]
- EP 185427 A [0005]
- EP 241984 A [0005]
- EP 241985 A [0005]
- EP 253567 A [0005]
- EP 272033 A [0005]
- EP 274907 A [0005]
- EP 357280 A [0005]
- DE 2655551 [0005]
- DE 2846984 [0005]
- EP 37026 A [0017]
- DD 255884 [0017]
- WO 0050553 A [0017]
- WO 0050556 A [0017]
- WO 0212425 A [0017]
- WO 0212426 A [0017]
- WO 0226927 A [0017]
- WO 9013533 A [0020]
- US 1985424 A [0020]
- US 2016962 A [0020]
- US 2703798 A [0020]
- WO 9206984 A [0020]
- EP 92355 A [0020]
- EP 301298 A [0020]
- EP 357969 A [0020]
- EP 362671 A [0020]
- US 3547828 A [0020]
- WO 9316110 A [0026]
- DE 4221381 [0027]
- DE 4300772 [0027]
- DE 2412837 [0029]
- EP 0425427 A [0029]
- EP 0164514 A [0029]
- WO 9108171 A [0029]
- JP 4238809 A [0029]
- JP 4260610 A [0029]
- EP 0548599 A [0029]
- EP 0502325 A [0029]
- EP 0425428 A [0029]
- EP 0436835 A [0029]
- EP 0164552 A [0029]
- EP 0294753 A [0029]
- DE 1940488 [0033]
- DE 2044161 [0033]
- DE 2101803 [0033]
- DE 2121397 [0033]
- US 3623957 A [0033]
- US 4264738 A [0033]
- EP 006638 A [0033]
- WO 9102792 A [0033]
- EP 258068 A [0033]
- EP 305216 A [0033]
- EP 341947 A [0033]
- WO 9116422 A [0033]
- EP 384717 A [0033]
- EP 468102 A [0033]
- EP 385401 A [0033]
- EP 375102 A [0033]
- EP 334462 A [0033]
- EP 331376 A [0033]
- EP 330641 A [0033]
- EP 214761 A [0033]
- EP 218272 A [0033]
- EP 204284 A [0033]
- WO 9010695 A [0033]
- EP 130064 A [0033]
- EP 117553 A [0033]
- EP 167309 A [0033]
- DE 3117250 [0033]
- DE 3207825 [0033]
- DE 3207847 [0033]
- DE 3322950 [0033]
- EP 265832 A [0033]
- EP 269977 A [0033]
- EP 270974 A [0033]
- EP 273125 A [0033]
- EP 339550 A [0033]
- WO 9502675 A [0033]
- WO 9714804 A [0033]
- EP 376705 A [0034]
- EP 378261 A [0034]
- EP 451921 A [0034]
- WO 9311215 A [0034]
- EP 511456 A [0034]

- EP 583536 A [0034]
- EP 28865 A [0034]
- EP 378262 A [0034]
- EP 080748 A [0034]
- EP 080223 A [0034]
- DE 3436194 [0035]
- EP 262588 A [0035]
- EP 301414 A [0035]
- EP 309931 A [0035]
- EP 150386 A [0035]
- WO 9101295 A [0042]
- DE 4308794 [0042]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- **VON R.PUCHTA et al.** *Tens.Surf.Det.*, 1993, vol. 30, 186 [0042]
- **M.BROCK.** *Tens.Surf.Det.*, 1993, vol. 30, 394 [0042]
- **R.LAGERMAN et al.** *J.Am.Oil.Chem.Soc.*, 1994, vol. 71, 97 [0042]
- **I.SHAPIRO.** *Cosm.Toil.*, 1994, vol. 109, 77 [0042]