

(19)



(11)

**EP 1 994 133 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**27.04.2011 Patentblatt 2011/17**

(21) Anmeldenummer: **07703336.3**

(22) Anmeldetag: **08.02.2007**

(51) Int Cl.:  
**C11D 3/28 (2006.01)**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2007/001054**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2007/104392 (20.09.2007 Gazette 2007/38)**

(54) **FARBSCHÜTZENDES WASCHMITTEL**

COLOUR-PROTECTING LAUNDRY DETERGENT COMPOSITION

LESSIVE PROTÉGEANT LES COULEURS

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

(30) Priorität: **14.03.2006 DE 102006012018**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**26.11.2008 Patentblatt 2008/48**

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

(72) Erfinder:  
• **PENNINGER, Josef  
40724 Hilden (DE)**  
• **GLÜSEN, Birgit  
40591 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A1- 0 950 751 DE-A1- 1 962 899**

• **DATABASE WPI Week 200264 Derwent  
Publications Ltd., London, GB; AN 2002-593609  
XP002430135 & JP 2002 138368 A (KANEHISA  
KK) 14. Mai 2002 (2002-05-14)**

**EP 1 994 133 B1**

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).

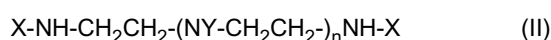
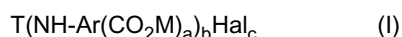
## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung carboxylierter Triazin-Derivate als farbübertragungsinhibierende Wirkstoffe beim Waschen von Textilien und Waschmittel, welche derartige Verbindungen enthalten.

**[0002]** Waschmittel enthalten neben den für den Waschprozess unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschlhilfsstoffe 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 Textilien nach der Wäsche einen veränderten Farbeindruck hervorrufen. Diese Farbeindrucksveränderung gewaschener, d.h. sauberer, Textilien kann zum einen darauf beruhen, daß Farbstoffanteile durch den Waschprozeß 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 Entferns 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 Waschlflotte befindlichen Farbstoffen auf Textilien vermeiden sollen. Viele der üblicherweise zum Einsatz kommenden Polymere haben eine derart hohe Affinität zu Farbstoffen, daß sie diese verstärkt von der gefärbten Faser ziehen, so daß es zu verstärkten Farbverlusten kommt.

**[0003]** Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß bestimmte carboxylierte Triazin-Derivate zu unerwartet hohen Farbübertragungsinhibierungen 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 Triazin-Derivate beim Waschen auf die Textilien aufziehen und - möglicherweise durch ihren Carbonsäuregruppen-Anteil - abstoßend auf in der Flotte befindliche Farbstoffmoleküle wirken.

**[0004]** Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Triazinderivaten der allgemeinen Formeln I oder II,



in denen

T für eine 1,3,5-Triazinylgruppe,

Ar für eine Phenylgruppe,

M für H, Na, Li oder K,

Hal für Cl, Br oder I,

a für 1, 2 oder 3,

b für 1 und c für 2 oder b für 2 und c für 1,

X für  $-\text{T}(\text{NH-Ar}(\text{CO}_2\text{M})_a)_b\text{Hal}_{c-1}$ ,

Y für H oder X,

und n für eine Zahl von 0 bis 50 steht,

zur Vermeidung der Übertragung von Textilfarbstoffen von gefärbten Textilien auf ungefärbte oder andersfarbige Textilien bei deren gemeinsamer Wäsche in insbesondere tensidhaltigen wäßrigen Lösungen.

**[0005]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein farbschützendes Waschmittel, enthaltend einen Farbübertragungsinhibitor in Form eines Triaziridderivates der oben definierten allgemeinen Formel II neben üblichen mit diesem Bestandteil verträglichen Inhaltsstoffen.

**[0006]** Triazinderivate der allgemeinen Formel I sind erhältlich durch Umsetzung von 2,4,6-Trihalogen-1,3,5-Triazin mit 1 oder 2 Äquivalenten Aminoarylverbindung, wobei die Arylgruppe der Aminoarylverbindung mindestens 1 Carboxy-substituenten trägt. Vorzugsweise handelt es sich um eine 1 bis 3-fach carbonsäure- bzw. carboxylat-substituierte Benzol-Einheit. In Frage kommende Aminoarylverbindungen sind beispielsweise 2-Amino-benzoesäure, 3-Amino-benzoesäure, 4-Amino-benzoesäure, 3-Amino-1,2-benzoldicarbonsäure, 4-Amino-1,2-benzoldicarbonsäure, 2-Amino-1,3-benzoldicarbonsäure, 4-Amino-1,3-benzoldicarbonsäure, 5-Amino-1,3-benzoldicarbonsäure, 2-Amino-1,4-benzoldicarbonsäure, 4-Amino-1,2,3-benzoltricarbonsäure, 3-Amino-1,2,4-benzoltricarbonsäure, 5-Amino-1,2,4-benzoltricarbonsäure, 6-Amino-1,2,4-benzoltricarbonsäure und 2-Amino-1,3,5-benzoltricarbonsäure, wobei deren Carbonsäuregruppen auch in Salzform vorliegen können. Auch Mischungen der genannten Aminoarylverbindungen können eingesetzt werden.

**[0007]** Durch Umsetzung von 2 Äquivalenten solcher Verbindungen gemäß Formel I, die 1 oder 2 Halogene am

Triazinrest tragen, mit 1 Equivalent Ethylendiamin gelangt man zu Verbindungen gemäß Formel II mit  $n=0$ . Anstelle von Ethylendiamin können auch Oligo- bzw. Polyethylenimine eingesetzt werden, wobei dann bevorzugt für jedes innenständige N-Atom des Oligo- bzw. Polyethylenimins 1 zusätzliches Equivalent der Verbindung gemäß Formel I zum Einsatz kommt. Bevorzugte Oligo- bzw. Polyethylenimine sind solche der Formel  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-(NH-CH}_2\text{CH}_2\text{)}_n\text{NH}_2$ , in denen  $n$  eine Zahl von 1 bis 30, insbesondere 2 bis 20, ist, wobei auch Mischungen aus Oligo- bzw. Polyethyleniminen verschiedener Oligo- bzw. Polymerisierungsgrade eingesetzt werden können, so daß  $n$  als Durchschnittswert auch nicht-ganzzahlige Werte annehmen kann.

**[0008]** Bei gleichzeitigem Einsatz verschiedener Aminoarylverbindungen beziehungsweise bei gleichzeitigem Einsatz verschiedener Oligo- bzw. Polyethylenimine erhält man in den beschriebenen Herstellungsverfahren zwanglos Verbindungen gemäß den Formeln I oder II, in denen die jeweiligen Variablen  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $n$ ,  $X$  und  $Y$  nicht jeweils immer gleich sind.

**[0009]** Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-%, farbübertragungsinhibierende Verbindung der allgemeinen Formel II.

**[0010]** Die Verbindungen der allgemeinen Formel I oder II leisten bei beiden zuvor angesprochenen Aspekten der Farbkonstanz 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 einer entsprechenden Verbindung 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 Unterschied zwischen jeweils sauberem Textil vor und nach dem Waschvorgang.

**[0011]** 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 eine Verbindung der allgemeinen Formel II 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.

**[0012]** Ein erfindungsgemäßes Mittel kann neben der Verbindung gemäß Formel II gewünschtenfalls einen bekannten Farbübertragungsinhibitor, diesen dann vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,2 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 die beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 262 897 bekannten Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten von 15 000 bis 50 000 wie auch die aus der internationalen Patentanmeldung WO 95/06098 bekannten Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten über 1 000 000, insbesondere von 1 500 000 bis 4 000 000, die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 28 14 287 oder DE 38 03 630 oder den internationalen Patentanmeldungen WO 94/10281, WO 94/26796, WO 95/03388 und WO 95/03382 bekannten N-Vinylimidazol/N-Vinylpyrrolidon-Copolymere, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 28 14 329 bekannten Polyvinylloxazolidone, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 610 846 bekannten Copolymere auf Basis von Vinylmonomeren und Carbonsäureamiden, die aus der internationalen Patentanmeldung WO 95/09194 bekannten pyrrolidongruppenhaltigen Polyester und Polyamide, die aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/29422 bekannten gepropften Polyamidoamine und Polyethylenimine, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 43 28 254 bekannten Polymere mit Amidgruppen aus sekundären Aminen, die aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/02579 oder der europäischen Patentanmeldung EP 0 135 217 bekannten Polyamin-N-Oxid-Polymere, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 584 738 bekannten Polyvinylalkohole und die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 584 709 bekannten Copolymere auf Basis von Acrylamidoalkenylsulfonsäuren. Eingesetzt werden können aber auch enzymatische Systeme, umfassend eine Peroxidase und Wasserstoffperoxid beziehungsweise eine in Wasser Wasserstoffperoxid-liefernde Substanz, wie sie zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 92/18687 und WO 91/05839 bekannt sind. Der Zusatz einer Mediatorverbindung für die Peroxidase, zum Beispiel eines aus der internationalen Patentanmeldung WO 96/10079 bekannten Acetosyringons, eines aus der internationalen Patentanmeldung WO 96/12845 bekannten Phenolderivats oder eines aus der internationalen Patentanmeldung WO 96/12846 bekannten 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.

**[0013]** 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, Vergrau-

ungsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

**[0014]** 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.

**[0015]** 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.

**[0016]** 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 C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit 7 EO, C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-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 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere bekannt schaumarme nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-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)<sub>x</sub> 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 (II), in der R<sup>1</sup>CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>2</sup> 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:



**[0017]** 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 (IV),



in der R<sup>3</sup> für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>4</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>5</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-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 nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO 95/07331 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, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanamide 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 gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 195 03 061. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 195 13 391 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, wie sie in den internationalen Patentanmeldungen WO 95/19953, WO 95/19954 und den US-amerikanischen Patentschriften US 3 234 258 oder US 5 075 041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Anionentenside. Geeignet sind auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>-Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO. Zu den bevorzugten Anionentensiden gehören auch die Salze der Alkylsulfobbernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobbernsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobbernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-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 eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure 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 Alk(en)ylbernsteinsäuresalze eingesetzt werden.

**[0018]** 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.

**[0019]** Tenside sind in erfindungsgemäßen Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten.

**[0020]** 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 der europäischen Patentschrift EP 0 625 992 beziehungsweise der internationalen Patentanmeldung WO 92/18542 oder der europäischen Patentschrift EP 0 232 202, polymere Acrylsäure, 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 Vinylmethylether, 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 C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäure und Vorzugsweise von einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-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 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 1 000 und 200 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und 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.

**[0021]** 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.

**[0022]** 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, Pentanatriumtriphosphat, 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.

**[0023]** Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute 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 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. 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. 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> y H<sub>2</sub>O

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. 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  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ) bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist.  $\delta$ -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 0 452 428 beschrieben, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 294 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform 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 ( $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Kenyait), Na-SKS-2 ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Magadiit), Na-SKS-3 ( $\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) oder Na-SKS-4 ( $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Makatit). Von diesen eignen sich vor allem Na-SKS-5 ( $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), Na-SKS-7 ( $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , Natrosilit), Na-SKS-9 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), Na-SKS-10 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Kanemit), Na-SKS-11 ( $t\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) und Na-SKS-13 ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5$ ), insbesondere aber Na-SKS-6 ( $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ). Einen Überblick über kristalline Schichtsilikate geben zum Beispiel die im "Hoechst High Chem Magazin 14/1993" auf den Seiten 33 - 38 und in "Seifen-Öle-Fette-Wachse, 116 Jahrgang, Nr. 20/-1990" auf den Seiten 805 - 808 veröffentlichten Artikel. 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, wie es zum Beispiel in der deutschen Patentanmeldung DE 198 19 187 beschrieben ist, oder aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel in der internationalen Patentanmeldung WO 95/22592 beschrieben ist oder wie es beispielsweise unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist.

**[0024]** Buildersubstanzen sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 75 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 50 enthalten.

**[0025]** 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.

**[0026]** Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren 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-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 und WO 95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren können, insbesondere bei Anwesen-

heit 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.

**[0027]** Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0 446 982 und EP 0 453 003 bekannten Sulfonylamine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein.

**[0028]** 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 cepacia* oder *Coprinus cinereus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die Enzyme können, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen 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 proteolytische 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 separat beziehungsweise in bekannter Weise separat konfektionierten Enzyme oder durch zwei oder mehrere gemeinsam in einem Granulat konfektionierte Enzyme, wie zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 96/00772 oder WO 96/00773 bekannt, durchgeführt werden.

**[0029]** 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 Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diöle mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, 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.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

**[0030]** Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel System- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, 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.

**[0031]** Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert 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, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

**[0032]** Erfindungsgemäße Textilwaschmittel können als optische Aufheller beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure 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 Methylaminogruppe, 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-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

**[0033]** 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 C<sub>18</sub>-C<sub>24</sub>-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. 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.

**[0034]** Die Herstellung erfindungsgemäßer fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann auf bekannte Weise,

## EP 1 994 133 B1

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 aus der europäischen Patentschrift EP 0 486 592 bekanntes, einen Extrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Eine weitere bevorzugte Herstellung mit Hilfe eines Granulationsverfahrens ist in der europäischen Patentschrift EP 0 642 576 beschrieben.

**[0035]** 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.

**[0036]** 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: Herstellung von 2,4-Bis(3-carboxyphenylamino)-6-chlor-triazin.

**[0037]** Cyanurchlorid (13,6 g, 0,073 mol), suspendiert in einer Mischung aus Eis und Aceton (50 ml), wurde bei 0 °C bis 5 °C zu einer gerührten wäßrigen Lösung von 3-Aminobenzoesäure (20 g, 0,146 mol) bei pH 8 (Natriumcarbonat) gegeben. Die Mischung wurde bei dieser Temperatur 5 Stunden gerührt, danach auf 30 °C erwärmt und weitere 16 Stunden bei 30 °C gerührt. Phosphatpuffermischung (pH 6,5, 2g) und danach Aceton wurden zugegeben. Der ausfallende farblose Feststoff wurde abgetrennt (Ausbeute 49 g, 46,7 % Reinheit).

Beispiel 2: Herstellung von 2,4-Bis(3,5-dicarboxyphenylamino)-6-chlor-triazin

**[0038]** 5-Aminoisophthalsäure (98%, 20g, 0,108 mol) wurde in einer Mischung aus Wasser (200 ml) und Eis (20 g) und Natriumhydroxid gelöst. Eine frisch angesetzte Suspension von Cyanurchlorid (10 g, 0,054 mol) in Eis/Aceton (ca. 50 ml) wurde unter Rühren bei 0 °C bis 5 °C zugegeben und der pH-Wert wurde bei 6,5 gehalten. Nach 4 Stunden wurde auf 30 °C erwärmt und die Temperatur für 16 Stunden dort gehalten, bei pH 6,5. Phosphatpuffermischung und danach Aceton wurden zugegeben. Der ausfallende farblose Feststoff wurde abgetrennt (Ausbeute 57 g, 53 % Reinheit).

Beispiel 3: Herstellung von N,N'-Bis-[2-chlor-(3,5-dicarboxyphenylamino)-triazin-6-ylamino]-1,2-diaminoethan

**[0039]** 5-Aminoisophthalsäure (15,4 g) wurde mit 1 Molequivalent Cyanurchlorid bei 0 °C bis 5 °C wie in Beispiel 2 beschrieben umgesetzt. Zu der entstandene Lösung von 2,4-Bis(3,5-dicarboxyphenylamino)-6-chlor-triazin wurde 1,2-Diathinoethan zugefügt und das Reaktionsgemisch wurde bei pH 8 und einer Temperatur von 30 °C 4 Stunden gerührt. Aceton wurde unter Rühren zugesetzt und das ausfallende Produkt wurde abgetrennt (Ausbeute 22,1 g, 56 % Reinheit).

Beispiel 4: Herstellung von N,N'-Bis-[2-chlor-(3-carboxyphenylamino)-triazin-6-ylamino]-1,2-diaminoethan

**[0040]** Ansonsten wie in Beispiel 3 beschrieben, aber unter Einsatz von 3-Aminobenzoesäure (11,5g) an Stelle der 5-Aminoisophthalsäure wurde diese mit Cyanurchlorid (15,4g) bei 0 °C bis 5°C umgesetzt. Zu der entstandenen Lösung von 4,6-dichlor-6-(3-carboxyphenylamino)-triazin wurde 1,2-Diaminoethan zugefügt und das Reaktionsgemisch bei pH 8 und 30 °C bis 35°C für 4 Stunden gerührt. Aceton wurde unter Rühren zugesetzt und das ausfallende Produkt wurde abgetrennt (Ausbeute 20,2 g, 59 % Reinheit).

Beispiel 5: Herstellung von N-Poly(4-chlor-6-[3,5-dicarboxyphenylamino]-triazinyl)-polyethylenimin

[0041] Wie in Beispiel 2 beschrieben wurde 5-Aminoisophthalsäure (10 g) bei 0 °C bis 5 °C mit Cyanurchlorid umgesetzt. Oligomeres Ethylenimin (2,9 g, mittlere Molmasse 432) wurde der entstandenen Lösung von 2-(3,5-Dicarboxyphenylamino)-4,6-dichlortriazin zugesetzt und die Reaktionsmischung wurde für 6 Stunden bei 35 °C gerührt. Aufarbeitung wie beschrieben ergab 17,5 g Produkt.

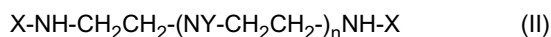
Beispiel 6:

[0042] Jedes der in den Beispielen 1 bis 5 hergestellten Triazin-Derivate wurde jeweils auf weiße Baumwolltextilien mit Hilfe einer wässrigen Lösung durch Tauchen zwangsappliziert und das weiße Textil dann mit gefärbten Textilien bei 60°C mit einem farbübertragungsinhibitorfreien Pulverwaschmittel gewaschen.

[0043] Die weißen Textilien wurden nicht angefärbt, die ausgewaschene Farbe verblieb vollständig in der Flotte.

### Patentansprüche

1. Waschmittel, enthaltend einen Farbübertragungsinhibitor in Form eines Triazinderivats der allgemeinen Formel II,



in der

X für  $-T(NH-Ar(CO_2M)_a)_bHal_{c-1}$ ,

T für eine 1,3,5-Triazinylgruppe,

Ar für eine Phenylgruppe,

M für H, Na, Li oder K,

Hal für Cl, Br oder I,

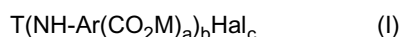
a für 1, 2 oder 3,

b für 1 und c für 2 oder b für 2 und c für 1,

Y für H oder X,

und n für eine Zahl von 0 bis 50 steht, neben üblichen mit diesem Bestandteil verträglichen Inhaltsstoffen.

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Triazinderivat erhältlich ist durch Umsetzung von 2 Äquivalenten von Verbindungen gemäß Formel I,



in der

T für eine 1,3,5-Triazinylgruppe,

Ar für eine Phenylgruppe,

M für H, Na, Li oder K,

Hal für Cl, Br oder I,

a für 1, 2 oder 3,

b für 1 und c für 2 oder b für 2 und c für 1,

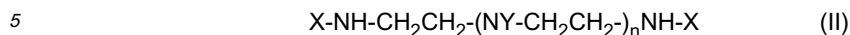
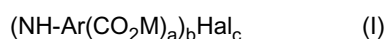
steht, mit 1,2-Diaminoethan oder einem Oligo- oder Polyethylenimin.

3. Mittel nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Oligo- oder Polyethylenimin der Formel  $NH_2-CH_2CH_2-(NH-CH_2CH_2)_nNH_2$  entspricht, in der n eine Zahl von 1 bis 30, insbesondere 2 bis 20, ist.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 0,05 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-%, farbübertragungsinhibierendes Triazinderivat der allgemeinen Formel I und/oder II enthält.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zusätzlich ein Polymer aus Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Vinylpyridin-N-Oxid oder ein Copolymer aus diesen enthält.

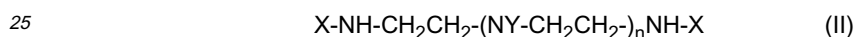
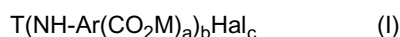
6. Verwendung von Triazinderivaten der allgemeinen Formeln I oder II,



in denen

10 T für eine 1,3,5-Triazinylgruppe,  
 Ar für eine Phenylgruppe,  
 M für H, Na, Li oder K,  
 Hal für Cl, Br oder I,  
 a für 1, 2 oder 3,  
 b für 1 und c für 2 oder b für 2 und c für 1,  
 15 X für  $-T(NH-Ar(CO_2M)_a)_bHal_{c-1}$ ,  
 Y für H oder X,  
 und n für eine Zahl von 0 bis 50 steht,  
 zur Vermeidung der Übertragung von Textilfarbstoffen von gefärbten Textilien auf ungefärbte oder andersfarbige  
 Textilien bei deren gemeinsamer Wäsche in insbesondere tensidhaltigen wäßrigen Lösungen.

7. Verwendung von Triazinderivaten der allgemeinen Formeln I oder II,



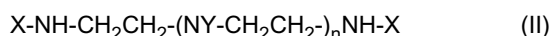
in denen

30 T für eine 1,3,5-Triazinylgruppe,  
 Ar für eine Phenylgruppe,  
 M für H, Na, Li oder K,  
 Hal für Cl, Br oder I,  
 a für 1, 2 oder 3,  
 b für 1 und c für 2 oder b für 2 und c für 1,  
 35 X für  $-T(NH-Ar(CO_2M)_a)_bHal_{c-1}$ ,  
 Y für H oder X,  
 und n für eine Zahl von 0 bis 50 steht,  
 zur Vermeidung der Veränderung des Farbeindrucks von gefärbten Textilien bei deren Wäsche in insbesondere  
 tensidhaltigen wäßrigen Lösungen.

8. Verfahren zum Waschen von Textilien in tensidhaltigen wäßrigen Lösungen, **dadurch gekennzeichnet, daß** man eine tensidhaltige wäßrige Lösung einsetzt, die ein Triazinderivat der allgemeinen Formel II enthält.

45 **Claims**

1. A detergent comprising a color transfer inhibitor in the form of a triazine derivative of general formula II

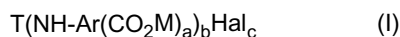


50 in which

55 X stands for  $T(NH-Ar(CO_2M)_a)_bHal_{c-1}$ ,  
 T stands for a 1,3,5-triazinyl group,  
 Ar stands for a phenyl group,  
 M stands for H, Na, Li or K,  
 Hal stands for Cl, Br or I,  
 a stands for 1, 2 or 3,

b stands for 1 and c stands for 2 or b stands for 2 and c stands for 1,  
 Y stands for H or X,  
 and n stands for a number from 0 to 50, plus the usual ingredients compatible with this constituents.

- 5 2. A detergent according to Claim 1, wherein the triazine derivative is obtainable by reaction of two equivalents of compounds according to formula I



10 in which

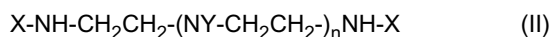
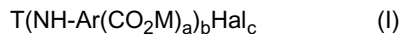
T stands for a 1,3,5-triazinyl group,  
 Ar stands for a phenyl group,  
 M stands for H, Na, Li or K,  
 15 Hal stands for Cl, Br or I,  
 a stands for 1, 2 or 3,  
 b stands for 1 and c stands for 2 or b stands for 2 and c stands for 1, with 1,2-diaminoethane or an oligoethyleneimine or polyethyleneimine.

- 20 3. The detergent according to Claim 2, wherein the oligoethyleneimine or polyethyleneimine corresponds to the formula  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-(NH-CH}_2\text{CH}_2\text{)}_n\text{NH}_2$ , in which n is a number from 1 to 30, in particular 2 to 20.

4. The detergent according to one of Claims 1 to 3, wherein it contains 0.05 wt% to 2 wt%, in particular 0.2 wt% to 1 wt%, color transfer-inhibiting triazine derivative of general formula I and/or II.

- 25 5. The detergent according to one of Claims 1 to 4, wherein it additionally contains a polymer of vinylpyrrolidone, vinylimidazole, vinylpyridine-N-oxide or a copolymer thereof.

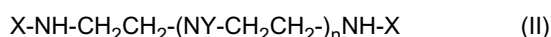
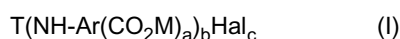
- 30 6. An use of triazine derivatives of general formulas I or II



35 in which

T stands for a 1,3,5-triazinyl group,  
 Ar stands for a phenyl group,  
 M stands for H, Na, Li or K,  
 40 Hal stands for Cl, Br or I,  
 a stands for 1, 2 or 3,  
 b stands for 1 and c stands for 2 or b stands for 2 and c stands for 1,  
 X stands for  $T(\text{NH-Ar}(\text{CO}_2\text{M})_a)_b\text{Hal}_{c-1}$ ,  
 Y stands for H or X,  
 45 and n stands for a number from 0 to 50 to prevent the transfer of textile dyestuffs from dyed textiles to undyed textiles or textiles of different colors when they are washed together in aqueous solutions containing surfactant in particular.

- 50 7. The use of triazine derivatives of general formulas I or II



55 in which

T stands for a 1,3,5-triazinyl group,  
 Ar stands for a phenyl group,

M stands for H, Na, Li or K,

Hal stands for Cl, Br or I,

a stands for 1, 2 or 3,

b stands for 1 and c stands for 2 or b stands for 2 and c stands for 1,

5 X stands for  $T(\text{NH-Ar}(\text{CO}_2\text{M})_a)_b\text{Hal}_{c-1}$ ,

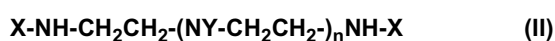
Y stands for H or X,

and n stands for a number from 0 to 50 to prevent a change in the color effect of dyed textiles when they are washed in aqueous solutions containing surfactant in particular.

10 8. A method for washing textiles in aqueous solutions containing surfactant, wherein an aqueous solution containing surfactant is used, containing a triazine derivative of general formula II.

### Revendications

15 1. Agent de lavage contenant un inhibiteur du transfert des couleurs sous la forme d'un dérivé de triazine répondant à la formule générale II



20 dans laquelle

X représente un groupe  $-\text{T}(\text{NH-Ar}(\text{CO}_2\text{M})_a)_b\text{Hal}_{c-1}$ ;

T représente un groupe 1,3,5-triazinyle ;

25 Ar représente un groupe phényle ;

M représente un atome d'hydrogène, un atome de sodium, un atome de lithium ou un atome de potassium ;

Hal représente un atome de chlore, un atome de brome ou un atome d'iode ;

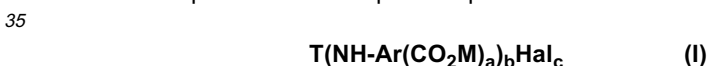
a est égal à 1, 2 ou 3 ;

b est égal à 1 et c est égal à 2 ou bien b est égal à 2 et c est égal à 1 ;

30 Y représente un atome d'hydrogène ou un groupe X ;

et n représente un nombre de 0 à 50, à côté d'ingrédients habituels compatibles avec ce constituant.

2. Agent selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on peut obtenir le dérivé de triazine par mise en réaction de 2 équivalents de composés répondant à la formule 1



dans laquelle

40 T représente un groupe 1,3,5-triazinyle ;

Ar représente un groupe phényle ;

M représente un atome d'hydrogène, un atome de sodium, un atome de lithium ou un atome de potassium ;

Hal représente un atome de chlore, un atome de brome ou un atome d'iode ;

a est égal à 1, 2 ou 3 ;

45 b est égal à 1 et c est égal à 2 ou bien b est égal à 2 et c est égal à 1 ;

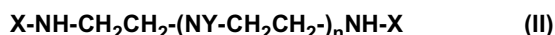
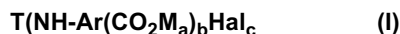
avec du 1,2-diaminoéthane ou bien avec une oligo-éthylènimine ou une polyéthylènimine.

3. Agent selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'oligo-éthylènimine ou la polyéthylènimine répond à la formule  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-(NH-CH}_2\text{CH}_2\text{)}_n\text{NH}_2$ , dans laquelle n représente un nombre de 1 à 30, en particulier de 2 à 20.

50 4. L'agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'il** contient, à concurrence de 0,05 % en poids à 2 % en poids, en particulier de 0,2 % en poids à 1 % en poids, un dérivé de triazine inhibant le transfert des couleurs, répondant à la formule générale I et/ou II.

55 5. L'agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'il** contient en outre un polymère choisi parmi la vinylpyrrolidone, le vinylimidazole, un N-oxyde de vinylpyridine ou un de leurs copolymères.

6. Utilisation de dérivés de triazine répondant à la formule générale I ou II :



5

dans lesquelles

T représente un groupe 1,3,5-triazinyle ;

Ar représente un groupe phényle ;

10 M représente un atome d'hydrogène, un atome de sodium, un atome de lithium ou un atome de potassium ;

Hal représente un atome de chlore, un atome de brome ou un atome d'iode ;

a est égal à 1, 2 ou 3 ;

b est égal à 1 et c est égal à 2 ou bien b est égal à 2 et c est égal à 1 ;

15 X représente un groupe  $-\text{T}(\text{NH-Ar}(\text{CO}_2\text{M})_a)_b\text{Hal}_{c-1}$  ;

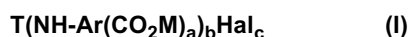
Y représente un atome d'hydrogène ou un groupe X ;

et n représente un nombre de 0 à 50,

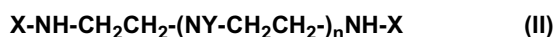
pour éviter le transfert de colorants de textiles à partir de textiles colorés sur des textiles non colorés ou possédant une autre couleur, lors de leur lavage conjoint dans des solutions aqueuses en particulier contenant des agents tensioactifs.

20

7. Utilisation de dérivés de triazine répondant à la formule générale I ou II :



25



dans lesquelles

T représente un groupe 1,3,5-triazinyle ;

30 Ar représente un groupe phényle ;

M représente un atome d'hydrogène, un atome de sodium, un atome de lithium ou un atome de potassium ;

Hal représente un atome de chlore, un atome de brome ou un atome d'iode ;

a est égal à 1, 2 ou 3 ;

b est égal à 1 et c est égal à 2 ou bien b est égal à 2 et c est égal à 1 ;

35 X représente un groupe  $-\text{T}(\text{NH-Ar}(\text{CO}_2\text{M})_a)_b\text{Hal}_{c-1}$  ;

Y représente un atome d'hydrogène ou un groupe X ;

et n représente un nombre de 0 à 50,

pour éviter la modification de l'impression de couleur que laissent des textiles colorés, lors de leur lavage dans des solutions aqueuses en particulier contenant des agents tensioactifs.

40

8. Procédé pour le lavage des textiles dans des solutions aqueuses contenant des agents tensioactifs, **caractérisé en ce qu'on met en oeuvre une solution aqueuse contenant un ou plusieurs agents tensioactifs, qui contient un dérivé de triazine répondant à la formule générale II.**

45

50

55

**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**

- EP 0262897 A [0012]
- WO 9506098 A [0012]
- DE 2814287 [0012]
- DE 3803630 [0012]
- WO 9410281 A [0012]
- WO 9426796 A [0012]
- WO 9503388 A [0012]
- WO 9503382 A [0012]
- DE 2814329 [0012]
- EP 610846 A [0012]
- WO 9509194 A [0012]
- WO 9429422 A [0012]
- DE 4328254 [0012]
- WO 9402579 A [0012]
- EP 0135217 A [0012]
- EP 0584738 A [0012]
- EP 0584709 A [0012]
- WO 9218687 A [0012]
- WO 9105839 A [0012]
- WO 9610079 A [0012]
- WO 9612845 A [0012]
- WO 9612846 A [0012]
- EP 0300305 A [0016]
- WO 9507331 A [0017]
- JP 58217598 A [0017]
- WO 9013533 A [0017]
- DE 4321022 [0017]
- DE 19503061 [0017]
- DE 19513391 [0017]
- WO 9519953 A [0017]
- WO 9519954 A [0017]
- US 3234258 A [0017]
- US 5075041 A [0017]
- EP 0625992 A [0020]
- WO 9218542 A [0020]
- EP 0232202 A [0020]
- DE 4221381 [0020]
- DE 4300772 [0020]
- DE 4303320 [0020]
- DE 4417734 [0020]
- DE 2412837 [0022]
- EP 0425427 A [0023]
- EP 0164514 A [0023]
- WO 9108171 A [0023]
- JP 4238809 A [0023]
- JP 4260610 A [0023]
- EP 0548599 A [0023]
- EP 0502325 A [0023]
- EP 0452428 A [0023]
- EP 0436835 A [0023]
- EP 0164552 A [0023]
- EP 0294753 A [0023]
- DE 19819187 [0023]
- WO 9522592 A [0023]
- DE 19616693 [0026]
- DE 19616767 [0026]
- EP 0525239 A [0026]
- WO 9427970 A [0026]
- WO 9428102 A [0026]
- WO 9428103 A [0026]
- WO 9500626 A [0026]
- WO 9514759 A [0026]
- WO 9517498 A [0026]
- DE 19616769 [0026]
- DE 19616770 [0026]
- WO 9514075 A [0026]
- DE 4443177 [0026]
- EP 0446982 A [0027]
- EP 0453003 A [0027]
- EP 0564476 A [0028]
- WO 9423005 A [0028]
- WO 9600772 A [0028]
- WO 9600773 A [0028]
- EP 0486592 A [0034]
- EP 0642576 A [0034]