

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 874 890 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

**16.02.2000 Patentblatt 2000/07**

(51) Int Cl.7: **C11D 3/22**

(86) Internationale Anmeldenummer:

**PCT/EP96/05713**

(21) Anmeldenummer: **96944014.8**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

**WO 97/25399 (17.07.1997 Gazette 1997/31)**

(22) Anmeldetag: **19.12.1996**

(54) **WASCHMITTEL MIT BESTIMMTEN OXIDIERTEN OLIGOSACCHARIDEN**

WASHING AGENTS WITH SPECIFIC OXIDIZED OLIGOSACCHARIDES

DETERGENTS AVEC CERTAINS OLIGOSACCHARIDES OXYDES

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE DE ES FR GB IT NL**

• **UPADEK, Horst**

**D-40883 Ratingen (DE)**

(30) Priorität: **03.01.1996 DE 19600018**

(74) Vertreter: **Wacker, Manfred, Dr.**

**Henkel KGaA,**

**TTP / Patentabteilung**

**40191 Düsseldorf (DE)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

**04.11.1998 Patentblatt 1998/45**

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**

**40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

**WO-A-92/18542**

**WO-A-93/08251**

**DE-A- 2 233 977**

**DE-A- 2 521 133**

**DE-A- 4 228 786**

(72) Erfinder:

• **KOTTWITZ, Beatrix**

**D-40593 Düsseldorf (DE)**

• **POETHKOW, Jörg**

**D-40229 Düsseldorf (DE)**

### Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

**EP 0 874 890 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmittel, die als Builder- oder Cobuilderkomponente ein Oligosaccharid enthalten, welches am reduzierenden Ende derart modifiziert worden ist, daß dort an Stelle einer Hydroxymethylenaldehyd-Einheit eine Carboxyleinheit vorliegt.

**[0002]** Wasch- und Reinigungsmittel enthalten normalerweise neben den für die Wasch- beziehungsweise Reinigungsleistung unverzichtbaren Tensiden auch sogenannte Buildersubstanzen, welche die Aufgabe haben, die Leistung der Tenside zu unterstützen, indem sie Härtebildner, das heißt im wesentlichen Calcium- und Magnesiumionen, so aus der Waschlauge eliminieren sollen, daß sie nicht in negativer Weise mit den Tensiden wechselwirken. Ein bekanntes Beispiel für solche, die Primärwaschkraft verbessernden Buildersubstanzen ist Zeolith Na-A, welcher bekanntermaßen in der Lage ist, mit insbesondere Calciumionen so stabile Komplexe zu bilden, daß deren Reaktion mit wasserhärtebildenden Anionen, insbesondere Carbonat, zu unlöslichen Verbindungen unterdrückt wird. Zusätzlich sollen die Builder, insbesondere in Textilwaschmitteln, die Wiederablagerung des von der Faser oder allgemein von der zu reinigenden Oberfläche abgelösten Schmutzes wie auch durch die Reaktion von wasserhärtebildenden Kationen mit wasserhärtebildenden Anionen sich bildenden unlöslichen Verbindungen auf das gereinigte Textil beziehungsweise die Oberfläche verhindern. Zu diesem Zweck setzt man üblicherweise sogenannte Co-Builder, in der Regel polymere Polycarboxylate, ein, die neben ihrem Beitrag zum Sekundärwaschvermögen vorteilhafterweise auch eine Komplexierung gegen die wasserhärtebildenden Kationen aufweisen.

**[0003]** Die vorliegende Erfindung will einen Beitrag zum Einsatz sogenannter biologisch abbaubarer Buildersubstanzen leisten, worunter in der Natur vorkommende Stoffe oder möglichst gering abgewandelte Derivate von derartigen Naturstoffen verstanden werden, von denen man annimmt, daß sie eine bessere Abbaubarkeit aufweisen als synthetische Polymere ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren.

**[0004]** Gegenstand der Erfindung ist ein Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend Tensid, anorganischen Builder, Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, Bleichaktivator und/oder Enzym, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es als Builder- beziehungsweise Cobuilderkomponente ein Oligosaccharid enthält, welches an seinem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe -CH(OH)-CHO eine Gruppe -COOH aufweist und dessen mittlerer Oligomerisierungsgrad im Bereich von 2 bis 20 liegt.

**[0005]** Besonders überraschend ist, daß ein solches oxidativ modifiziertes Oligosaccharid unter Textilwaschbedingungen bei mindestens ebenso guten Aschewerten und mindestens ebenso guter Inkrustationsinhibierung eine deutlich bessere Vergrauungsinhibierung aufweist als übliche Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymere. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Oligosacchariden, die an ihrem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe -CH(OH)-CHO eine Gruppe -COOH enthalten und deren mittlerer Oligomerisierungsgrad im Bereich von 2 bis 20 liegt, als Vergrauungsinhibitoren in Waschmitteln und wäßrigen Waschflotten für die Textilwäsche. Ein Waschverfahren für Textilien in wäßriger, insbesondere tensidhaltiger Flotte unter Einsatz der genannten modifizierten Oligosaccharide als Vergrauungsinhibitoren ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

**[0006]** Bevorzugtes Monomer im nach oxidativer Modifikation erfindungsgemäß einzusetzenden Builder beziehungsweise Cobuilder ist Glukose. Der mittlere Oligomerisierungsgrad  $n$ , der als analytisch zu ermittelnde Größe auch gebrochene Zahlenwerte annehmen kann, liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 10.

**[0007]** Das erfindungsgemäß als Builder beziehungsweise Cobuilder eingesetzte Oligosaccharid ist an seinem ursprünglich reduzierenden Ende oxidativ unter Verlust eines C-Atoms modifiziert worden. Falls das ursprünglich reduzierende Ende des Oligosaccharids eine Anhydroglukose-Einheit gewesen ist, liegt nach Modifikation eine Arabinonsäure-Einheit vor:



**[0008]** Diese oxidative Modifikation kann beispielsweise mit Hilfe von Fe-, Cu-, Ag-, Co- oder Ni-Katalysatoren, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 92/18542 beschrieben, mit Hilfe von Pd-, Pt-, Rh- oder Os-Katalysatoren, wie in der europäischen Patentschrift EP 0 232 202 beschrieben, oder mittels eines Chinon/Hydrochinon-Systems im Alkalischen unter Zusatz von Sauerstoff und gegebenenfalls Nachbehandlung mit Wasserstoffperoxid erfolgen.

**[0009]** Bei dem mittels derartiger Oxidationsverfahren modifizierbaren Oligosaccharid-Ausgangsstoff handelt es sich vorzugsweise um ein Oligosaccharid mit einem Dextrose-Equivalent (DE) im Bereich von 20 bis 50, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind insbesondere sogenannte Glukosesirupe (DE 20 - 37) und Dextrine, die beide durch partielle Hydrolyse von Stärke, die nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden kann, zugänglich sind und die als solche oder in höherpolymerer Form, beispielsweise als Stärke in obengenannten Oxidationsverfahren eingesetzt werden können, wenn unter den Bedingungen der Oxidation auch ein entsprechender Abbau der Polymerkettenstruktur der Stärke stattfindet.

**[0010]** In erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln ist vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 7 Gew.-% des oxidativ modifizierten Oligosaccharids, das normalerweise in Form seines Alkalisalzes eingesetzt wird, enthalten. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung und des erfindungsgemäßen Waschverfahrens sind Konzentrationen an oxidativ modifiziertem Oligosaccharid in der Waschflotte von 0,001 Gew.-% bis 0,05 Gew.-% bevorzugt.

**[0011]** Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, die als insbesondere teilchenförmige Feststoffe, Pasten, 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 Wasch- und Reinigungsmittel können insbesondere oberflächenaktive Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, wasser-mischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, zusätzliche Buildersubstanzen, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, Abrasivmittel sowie Farb- und Duftstoffe, enthalten.

**[0012]** Vorzugsweise enthält ein erfindungsgemäßes Mittel zusätzlich zum oxidativ modifizierten Oligosaccharid einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen (Haupt-)Builder. Buildersubstanzen sind insgesamt in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten.

**[0013]** Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphosphat, in Betracht. Als wasserunlösliche, wasserdispersierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, Zeolith P und gegebenenfalls Zeolith X, 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 2412 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

**[0014]** Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu 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 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> · y H<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 0 452 428 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 0 293 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, 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.

**[0015]** Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Nitritotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, sowie polymere (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 Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren 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<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, vorzugsweise einer C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, in denen kurzkettige Carbonsäuren, beispielsweise von C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol verestert sind. 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. Maleat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem 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 beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Unter diesen besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das 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 1 000 und 200 000, vorzugsweise zwischen 200 und 50 000 und insbesondere zwischen 3 000 und 10 000 auf. Weitere 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 gelangen in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, zum Einsatz.

**[0016]** Durch den Einsatz von wie oben beschrieben oxidativ modifizierten Oligosacchariden ist es möglich, auf derartige konventionelle organische Co-BUILDER vollständig zu verzichten, ohne daß man Einbußen der Leistung des Wasch- oder Reinigungsmittels erleidet. Gewünschtenfalls können die genannten konventionellen organischen Buildersubstanzen in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 4 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt.

**[0017]** Die erfindungsgemäßen Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen. 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-Atomem im Alkylrest brauchbar.

**[0018]** Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit

niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestem entstehen.

**[0019]** Derartige Tenside sind in den erfindungsgemäßen Reinigungs- oder Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten. In erfindungsgemäßen Mitteln für die Reinigung von Geschirr können die genannten Untergrenzen jedoch unterschritten werden; der Tensidgehalt in derartigen Mitteln liegt vorzugsweise bei 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-%.

**[0020]** Als Bleichmittel auf Persauerstoffbasis, die in erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können, kommen insbesondere organische Persäuren, Wasserstoffperoxid und unter den Wasch- beziehungsweise Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, 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 Wasch- oder Reinigungsmittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind sie in Mengen von vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten, wobei Natriumpercarbonat besonders bevorzugt ist. Es kann nach bekannten Verfahren hergestellt und gewünschtenfalls in granularer Form konfektioniert beziehungsweise stabilisiert werden, wie es zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 91/15423, WO 92/17400, WO 92/17404, WO 93/04159, WO 93/04982, WO 93/20007, WO 94/03553, WO 94/05594, WO 94/14701, WO 94/14702, WO 94/24044, WO 95/02555, WO 95/02672, WO 95/06615, WO 95/15291 oder WO 95/15292 bekannt ist. Bevorzugt setzt man ein mit speziellen Boraten stabilisiertes Alkalipercarbonat, wie aus den europäischen Patentanmeldungen EP 459 625, EP 487 256 oder EP 567 140 bekannt, oder ein mit einer Kombination von Alkalisalzen umhülltes Alkalipercarbonat, wie aus den europäischen Patentanmeldungen EP 623 553 oder EP 592 969 bekannt, ein.

**[0021]** Zu den gegebenenfalls in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Bleichaktivatoren gehören insbesondere Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure und/oder Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben. Geeignet sind insbesondere Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen aufweisen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenlylendiamin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbit und Mannit, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Bleichaktivatorkombinationen können eingesetzt werden. Zusätzlich oder anstatt derartiger Bleichaktivatoren können als sogenannte Bleichkatalysatoren Salze beziehungsweise Komplexe von Übergangsmetallen, wie Mn, Co, oder Fe eingesetzt werden.

**[0022]** Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Hemicellulasen, Xylanasen, Cellulasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92/11347 oder 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- und Reinigungsmitteln in Mengen von vorzugsweise nicht über 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten.

**[0023]** Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, 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 wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

**[0024]** 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, Bemsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

[0025] Zusätzlich können die Mittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzymstabilisatoren, zusätzliche Vergrauungsinhibitoren wie Carboxymethylcellulose, Farbübertragungsinhibitoren, beispielsweise Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylpyrrolidin-N-oxid, Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, und optische Aufheller, beispielsweise Stilbendisulfonsäurederivate.

[0026] Die Herstellung erfindungsgemäßer fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann auf bekannte Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Enzyme, Bleichmittel und eventuelle weitere thermisch empfindliche Inhaltsstoffe 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 486 592 bekanntes, einen Extrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Flüssige beziehungsweise pastöse erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel 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: Primärwaschkraft

[0027] Zu einem Basiswaschmittel **BW**, enthaltend 15 Gew.-% einer 2:1-Mischung aus Natriumalkylbenzolsulfonat und Natriumfettalkylsulfat, 1 Gew.-% Seife, 4 Gew.-% 5-fach ethoxylierten C<sub>12/18</sub>-Alkohol, 25 Gew.-% Zeolith Na-A, 16 Gew.-% Natriumperborat-Monohydrat, 6 Gew.-% TAED und auf 100 Gew.-% Enzymgranulate, Schauminhibitorgranulat, Wasser und Salze wurden, bezogen auf das Basiswaschmittel, 5,5 Gew.-% am reduzierenden Ende oxidativ modifizierter Oligosaccharid-Co-BUILDER **B1** mit mittlerem Oligomerisierungsgrad ca. 2,5 (**M1**), 5,5 Gew.-% am reduzierenden Ende oxidativ modifizierter Oligosaccharid-Co-BUILDER **B2** mit mittlerem Oligomerisierungsgrad ca. 15 (**M2**) beziehungsweise zum Vergleich 5,5 Gew.-% Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymer (**V1**) gegeben.

[0028] Zur Bestimmung des Primärwaschvermögens wurde mit Staub/Hautfett (standardisierte Testanschmutzung) verunreinigtes Baumwollgewebe bei 90°C (Waschmitteldosierung 105 g; Wasserhärte 23 °d) in einer Haushaltswaschmaschine (Miele® W914 Novotronic) gewaschen. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Remissionswerte in % (bestimmt unter Verwendung von Ba<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Weiß-Standard) als Ergebnis von Doppelbestimmungen angegeben. Es zeigte sich, daß ein erfindungsgemäßes Mittel **M1** oder **M2** ein geringfügig besseres Primärwaschvermögen aufweist als ein Mittel **V1**, welches lediglich konventionellen organischen Co-BUILDER enthält.

Tabelle 1:

Primärwaschkraft	
Mittel	Remission [%]
<b>M1</b>	78,2
<b>M2</b>	77,4
<b>V1</b>	76,5

### Beispiel 2: Bestimmung des Sekundärwaschvermögens

[0029] Saubere Gewebeproben wurden 25-mal unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen mit den Mitteln **M1** beziehungsweise **V1** gewaschen, anschließend getrocknet, eingewogen und verascht. Nach dem Erkalten wurde der Glührückstand zurückgewogen. In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die so erhaltenen Aschewerte, ausgedrückt in Prozent der Einwage, angegeben. Zum Vergleich ist der Anfangswert (nicht gewaschenes Gewebe) mit angegeben.

## EP 0 874 890 B1

Tabelle 2:

Aschewerte [%]			
Mittel	Asche [%] bei Gewebe		
	A	B	C
AW	0,37	0,12	1,05
<b>M1</b>	3,50	2,15	3,31
<b>V1</b>	4,12	2,36	3,45

Gewebe

**A:** WFK-Testgewebe

**B:** Bleichnessel

**C:** Frottee

**[0030]** Zur Bestimmung der Inkrustation wurden wie oben beschrieben gewaschene Gewebeproben ausgewogen und dann in einer 5 %igen EDTA-Lösung mit einem Flottenverhältnis von 1 : 20 (Textileinwaage zu EDTA-Lösung) ausgekocht und anschließend mit destilliertem Wasser mehrmals gründlich gespült. Die Gewebe wurden getrocknet und wieder gewogen. Die Gewichts Differenz der Proben vor und nach der Behandlung, ausgedrückt in Prozent der Einwage, ergibt die lösliche Inkrustation.

**[0031]** Die exkrustierten Gewebeabschnitte wurden anschließend wie oben beschrieben verascht. Die ermittelten Werte stellen die Restasche (unlösliche Anteile) dar.

**[0032]** Die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3:

Inkrustation und Restasche				
Mittel	Inkrustation [%] bei Gewebe		Restasche [%] bei Gewebe	
	A	B	A	B
AW	2,69	2,00	0,13	0,05
<b>M1</b>	7,23	5,56	0,10	0,06
<b>V1</b>	8,25	5,69	0,12	0,05

Gewebe

**A:** WFK-Testgewebe

**B:** Bleichnessel

**[0033]** Wie in Beispiel 1 angegeben, wurde die Remission der 25 mal mit dem jeweiligen Mittel gewaschenen Testgewebe bestimmt, um die durch die Waschvorgänge hervorgerufene Vergrauung der Gewebe festzustellen. In der nachfolgenden Tabelle 4 sind die gemessenen Remissionswerte (niedrige Werte bedeuten hohe Vergrauung) als Mittelwerte von Doppelbestimmungen aufgeführt.

Tabelle 4:

Vergrauung [% Remission]			
Mittel	bei Gewebe		
	A	B	C
AW	81,2	82,3	83,4
<b>M1</b>	73,2	75,7	75,6
<b>V1</b>	76,2	74,3	73,7

Gewebe

**A:** WFK-Testgewebe

**B:** Bleichnessel

**C:** Frottee

## Patentansprüche

1. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend Tensid, anorganischen Builder, Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, Bleichaktivator und/oder Enzym, dadurch gekennzeichnet, daß es als Builderbeziehungsweise Cobuilderkomponente ein Oligosaccharid enthält, welches an seinem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe -CH(OH)-CHO eine Gruppe -COOH aufweist und dessen mittlerer Oligomerisierungsgrad im Bereich von 2 bis 20 liegt.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Oligomerisierungsgrad des modifizierten Oligosaccharids im Bereich von 2 bis 10 liegt.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß am ursprünglich reduzierenden Ende des Oligosaccharids eine Arabinonsäure-Einheit vorliegt.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 7 Gew.-% des oxidativ modifizierten Oligosaccharids enthält.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-% Builder, 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-% Tensid, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 15Gew.-% bis 25 Gew.-% Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% Enzym und/oder nicht über 30Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-% wassermischbares Lösungsmittel enthält.
6. Mittel für die Reinigung von Geschirr nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5Gew.-% Tensid enthält.
7. Verwendung von Oligosacchariden, die an ihrem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe -CH(OH)-CHO eine Gruppe -COOH aufweisen und deren mittlerer Oligomerisierungsgrad im Bereich von 2 bis 20 liegt, als Vergrauungsinhibitoren in Waschmitteln für die Textilwäsche.
8. Verwendung von Oligosacchariden, die an ihrem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe -CH(OH)-CHO eine Gruppe -COOH aufweisen und deren mittlerer Oligomerisierungsgrad im Bereich von 2 bis 20 liegt, als Vergrauungsinhibitoren in wäßrigen Waschflotten für die Textilwäsche.
9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an oxidativ modifiziertem Oligosaccharid in der Waschflotte von 0,001 Gew.-% bis 0,05 Gew.-% beträgt.
10. Waschverfahren für Textilien in wäßriger, insbesondere tensidhaltiger Flotte, dadurch gekennzeichnet, daß man Oligosaccharide, die an ihrem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe -CH(OH)-CHO eine Gruppe -COOH aufweisen und deren mittlerer Oligomerisierungsgrad im Bereich von 2 bis 20 liegt, als Vergrauungsinhibitoren einsetzt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an oxidativ modifiziertem Oligosaccharid in der Waschflotte von 0,001 Gew.-% bis 0,05 Gew.-% beträgt.

## Claims

1. A detergent containing surfactant, inorganic builder, oxygen-based bleaching agent, bleach activator and/or enzyme, characterized in that it contains as its builder or co-builder component an oligosaccharide which bears a -COOH group instead of a -CH(OH)-CH group at its originally reducing end and which has an average degree of oligomerization of 2 to 20.
2. A detergent as claimed in claim 1, characterized in that the average degree of oligomerization of the modified oligosaccharide is in the range from 2 to 10.
3. A detergent as claimed in claim 1 or 2, characterized in that an arabonic acid unit is present at the originally reducing end of the oligosaccharide.



4. A detergent as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that it contains 0.5% by weight to 10% by weight and, more particularly, 2% by weight to 7% by weight of the oxidatively modified oligosaccharide.
5. A detergent as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that it contains up to 60% by weight and, more particularly, from 5% by weight to 40% by weight of builder, from 5% by weight to 50% by weight and, more particularly, from 8% by weight to 30% by weight of surfactant, from 10% by weight to 30% by weight and, more particularly, from 15% by weight to 25% by weight of oxygen-based bleaching agent, up to 5% by weight and, more particularly, from 0.2% by weight to 2% by weight of enzyme and/or not more than 30% by weight and, more particularly, from 6% by weight to 20% by weight of water-miscible solvent.
6. A dishwashing detergent as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that it contains from 0.1% by weight to 20% by weight and, more particularly, from 0.2% by weight to 5% by weight of surfactant.
7. The use of oligosaccharides with a -COOH group instead of a -CH(OH)-CHO group at their originally reducing end and an average degree of oligomerization of 2 to 20 as redeposition inhibitors in laundry detergents.
8. The use of oligosaccharides with a -COOH group instead of a -CH(OH)-CHO group at their originally reducing end and an average degree of oligomerization of 2 to 20 as redeposition inhibitors in water-containing wash liquors for washing fabrics.
9. The use claimed in claim 8, characterized in that the concentration of oxidatively modified oligosaccharide in the wash liquor is from 0.001% by weight to 0.05% by weight.
10. A process for washing fabrics in water-containing and, more particularly, surfactant-containing liquors, characterized in that oligosaccharides with a -COOH group instead of a -CH(OH)-CHO group at their originally reducing end and an average degree of oligomerization of 2 to 20 are used as redeposition inhibitors.
11. A process as claimed in claim 10, characterized in that the concentration of oxidatively modified oligosaccharide in the wash liquor is from 0.001% by weight to 0.05% by weight.

## Revendications

1. Produit de lavage ou de nettoyage contenant un agent tensioactif, un agent de structuration minéral, un agent de blanchiment à base d'oxygène, un activateur de blanchiment et/ou un enzyme, caractérisé en ce qu'il contient comme composant d'agent de structuration ou de co-agent de structuration un oligosaccharide qui à son extrémité réductrice d'origine possède à la place du groupe -CH(OH)-CHO, un groupe -COOH et dont le degré moyen d'oligomérisation se situe dans la zone de 2 à 20.
2. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que le degré moyen d'oligomérisation de l'oligosaccharide modifié se situe dans la zone de 2 à 10.
3. Produit selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'à l'extrémité réductrice d'origine de l'oligosaccharide, un élément d'acide arabinonique est présent.
4. Produit selon une des revendication 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient de 0,5 % en poids à 10 % en poids, en particulier de 2 % en poids à 7 % en poids d'oligosaccharide modifié par oxydation.
5. Produit selon une des revendication 1 à 4, caractérisé en ce qu'il contient jusqu'à 60 % en poids, en particulier de 5 % en poids à 40 % en poids d'agent de structuration, de 5 % en poids à 50 % en poids, en particulier de 8 % en poids à 30 % en poids d'agent tensioactif, de 10 % en poids à 30 % en poids en particulier de 15 % en poids à 25 % en poids d'agent de blanchiment à base d'oxygène, jusqu'à

## EP 0 874 890 B1

5 % en poids en particulier de 0,2 % en poids à 2 % en poids d'enzyme et/ou au moins de 30 % en poids en particulier de 6 % en poids à 20 % en poids de solvant miscible à l'eau.

5 6. Produit pour le nettoyage de la vaisselle selon l'une des revendication 1 à 4,  
caractérisé en ce qu'  
il contient de 0,1 % en poids à 20 % en poids, en particulier de 0,2 % en poids à 5% en poids d'agent tensioactif.

10 7. Utilisation d'oligosaccharides qui possèdent à leur extrémité réductrice d'origine, au lieu du groupe CH(OH)-CHO  
un groupe -COOH et dont le degré moyen d'oligomérisation se situe dans la zone de 2 à 20, en tant qu'inhibiteur  
de grisaillement pour les lavages de textiles.

15 8. Utilisation d'oligosaccharides qui possèdent à leur extrémité réductrice d'origine, au lieu du groupe CH(OH)-CHO  
un groupe -COOH et dont le degré moyen d'oligomérisation se situe dans la zone de 2 à 20, en tant qu'inhibiteur  
de grisaillement pour les lavages de textiles.

20 9. Utilisation selon la revendication 8,  
caractérisée en ce que  
la concentration en oligosaccharide modifié par oxydation dans les jus de lavage s'élève de 0,001 % en poids à  
0,05 % en poids.

25 10. Procédé de lavage pour articles textiles dans des jus, en particulier contenant des détergents,  
caractérisé en ce qu'  
on met en oeuvre des oligosaccharides qui possèdent à leur extrémité réductrice d'origine, à la place du groupe  
-CH(OH)-CHO, un groupe -COOH et dont le degré moyen d'oligomérisation se situe dans la zone de 2 à 20, en  
tant qu'inhibiteurs de grisaillement.

30 11. Procédé selon la revendication 10,  
caractérisé en ce que  
la concentration en oligosaccharide modifié par oxydation dans les jus de lavage, s'élève de 0,001 en poids à 0,05  
% en poids.