



(11)

EP 2 917 319 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
31.01.2018 Patentblatt 2018/05

(51) Int Cl.:
C11D 3/00 (2006.01) **C11D 3/37** (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13785441.0**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2013/072681

(22) Anmeldetag: **30.10.2013**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2014/072211 (15.05.2014 Gazette 2014/20)

(54) **POLYMERE MIT POLAREN GRUPPEN ALS SCHMUTZABLÖSEVERMÖGENDE WIRKSTOFFE**

POLYMERS COMPRISING POLAR GROUPS AS STAIN REMOVING AGENTS

POLYMÈRES COMPORTANT DES GROUPES POLAIRES, SERVANT DE SUBSTANCES ACTIVES
À POUVOIR DÉTACHANT

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

- **JUNKES, Christa**
40595 Düsseldorf (DE)
- **JUNTERMANN, Stefanie**
40589 Düsseldorf (DE)

(30) Priorität: **07.11.2012 DE 102012220241**

(56) Entgegenhaltungen:

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.09.2015 Patentblatt 2015/38

EP-A1- 0 639 592	EP-A1- 0 754 712
EP-A1- 2 436 755	EP-A2- 0 219 048
WO-A1-02/18526	WO-A1-2012/079253
WO-A1-2012/079256	WO-A2-03/042263
DE-A1-102005 003 122	US-A1- 2012 053 106

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

(72) Erfinder:
• **BARRELEIRO, Paula**
65462 Ginsheim-Gustavsburg (DE)

EP 2 917 319 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 bestimmter schmutzablösevermögender polymerer Wirkstoffe zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien sowie insbesondere flüssige Wasch- und Reinigungsmittel, welche derartige schmutzablösevermögende Wirkstoffe enthalten, und ein Verfahren zum Waschen von Textilien unter Einsatz derartiger polymerer Wirkstoffe.

Waschmittel enthalten neben den für den Waschprozess unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschlösungsmittel zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Farbübertragungsinhibitoren umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welche der Wäschefaser schmutzabstoßende Eigenschaften verleihen und die, falls während des Waschvorgangs anwesend, das Schmutzablösevermögen der übrigen Waschmittelbestandteile unterstützen. Gleiches gilt sinngemäß auch für Reinigungsmittel für harte Oberflächen. Derartige schmutzablösevermögende Substanzen werden oft als "Soil-Release"-Wirkstoffe oder wegen ihres Vermögens, die behandelte Oberfläche, zum Beispiel der Faser, schmutzabstoßend auszurüsten, als "Soil-Repellents" bezeichnet. So ist beispielsweise die schmutzablösevermögende Wirkung von Alkyl-Hydroxyalkyl-Cellulosen und Alkylcellulosen wie Methylcellulose bekannt.

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

Überraschenderweise wurde gefunden, dass bestimmte sich strukturell von derartigen Estern unterscheidende Pfpf-copolymerisate eine schmutzablösevermögende Wirkung, insbesondere bei Textilien, die aus Polyester bestehen oder einen Polyester-Anteil enthalten, aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines schmutzablösevermögenden Wirkstoffs, ausgewählt aus Pfpf-copolymerisaten, wie in den Ansprüchen definiert, die eine polare Gruppe aufweisen, zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien.

[0002] Bevorzugt sind wasserlösliche Polymere, die durch Pfpfcopolymerisation erhältlich sind. Als Pfpfgrundlage eignen sich Polyalkylenglykole, insbesondere Polyethylenglykole, mit einem mittleren (Zahlenmittel) Molekulargewicht von beispielsweise 50 g/mol bis 50000 g/mol, insbesondere 1000 g/mol bis 10000 g/mol. Zur Herstellung der Pfpfäste werden 2-Propen-1-sulfonsäure, 2-Sulfoethyl-methacrylate, 3-Sulfopropyldimethyl-3-methacrylamidpropylammoniumsalz, 1-Allyloxy-2-hydroxypropylsulfonsäure, Salze, insbesondere Alkalisalze, dieser Säuren, und Gemische aus diesen eingesetzt. Aus diesen können beispielsweise Pfpfcopolymere erhalten werden, die einen Gehalt an Pfpfgrundlage von 10 Gew.-% bis 90 Gew.-% und einen Gehalt an Pfpfästen von 90 Gew.-% bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Polymer, aufweisen. Das Verhältnis von Pfpfgrundlage zu Pfpfästen wird vorzugsweise so gewählt, dass die Pfpfcopolymere wasserlöslich sind, wobei die Wasserlöslichkeit bei 20 °C und pH 7 mindestens etwa 1 g/l, vorzugsweise jedoch mehr, beispielsweise mindestens 2 g/l, 5 g/l oder 10 g/l, beträgt.

Vorzugsweise beträgt der Anteil von polaren Gruppen im Polymer 5 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere 40 Gew.-% bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Polymer.

[0003] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Waschen von Textilien, bei dem ein Waschmittel und ein genannter schmutzablösevermögender Wirkstoff zum Einsatz kommen. Dabei werden das Waschmittel und der schmutzablösevermögende Wirkstoff, insbesondere in Gegenwart von Wasser, mit einem der Säuberung bedürftigen Textil in Kontakt gebracht. Das Verfahren kann manuell oder vorzugsweise mit Hilfe einer üblichen Haushaltswaschmaschine ausgeführt werden. Dabei ist es möglich, das insbesondere flüssige Waschmittel und den schmutzablösevermögenden Wirkstoff gleichzeitig oder nacheinander anzuwenden. Die gleichzeitige Anwendung lässt sich besonders vorteilhaft durch den Einsatz eines Waschmittels, welches den schmutzablösevermögenden Wirkstoff enthält, durchführen. Vorzugsweise wird das Verfahren bei Temperaturen der Waschlösung im Bereich von 15 °C bis 60 °C, insbesondere 20 °C bis 40 °C, durchgeführt.

Besonders ausgeprägt ist der waschleistungsverstärkende Effekt der erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoffe bei mehrfacher Anwendung, das heißt insbesondere zur Entfernung von den Wirkstoffen bei mehrfacher Anwendung, das heißt insbesondere zur Entfernung von Anschmutzungen von entsprechenden Textilien, die bereits bei Anwesenheit des Wirkstoffs gewaschen und/oder nachbehandelt worden waren, bevor sie mit der Anschmutzung versehen wurden. Im Zusammenhang mit der Nachbehandlung ist darauf hinzuweisen, dass sich der bezeichnete positive Aspekt auch durch ein Waschverfahren realisieren lässt, bei dem das Textil nach dem eigentlichen Waschvorgang, der mit Hilfe eines Waschmittels, welches einen genannten Wirkstoff enthalten kann, aber in diesem Fall auch frei von diesem sein kann, ausgeführt wird, mit einem Nachbehandlungsmittel, beispielsweise im Rahmen eines Weichspülschrittes, welches einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthält, in Kontakt gebracht wird. Auch bei dieser Vorgehensweise tritt beim nächsten Waschvorgang, auch wenn gewünschtenfalls abermals ein Waschmittel ohne einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff verwendet wird, der waschleistungsverstärkende Effekt der erfindungsgemäß zu verwenden-

denden Wirkstoffe auf. Dieser ist deutlich höher als einer sich bei Einsatz eines herkömmlichen SRP-Wirkstoffs ergebender.

[0004] Die erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffe sind wie geschildert auf einfachem Wege herstellbar und ökologisch sowie toxikologisch unbedenklich. Sie führen zu einer signifikant besseren Ablösung von insbesondere Fett- und Kosmetik-Anschmutzungen auf Textilien, auch solchen aus Baumwolle beziehungsweise baumwollhaltigem Gewebe, als dies bei Verwendung bisher für diesen Zweck bekannter Verbindungen der Fall ist. Alternativ können bei gleichbleibendem Fettablösevermögen bedeutende Mengen an Tensiden eingespart werden.

[0005] Die erfindungsgemäße Verwendung kann im Rahmen eines Waschprozesses derart erfolgen, dass man den Wirkstoff einer waschmittelhaltigen insbesondere wässrigen Flotte zusetzt oder vorzugsweise den Wirkstoff als Bestandteil eines Waschmittels in die Flotte einbringt. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Waschmittel, das einen oben beschriebenen Wirkstoff enthält. Ein solches Mittel kann, insbesondere wenn es flüssig ist, gegebenenfalls nach Auflösen in oder Verdünnen mit Wasser, im Sinne einer Vorbehandlungsmaßnahme auf ein verschmutztes Textil als ganzes oder vorzugsweise auf dessen angeschmutzte Teile aufgebracht und nach dem Einwirkenlassen, das gewünschtenfalls unter Einwirken mechanischer Kraft erfolgen kann, ausgewaschen werden.

[0006] Die erfindungsgemäße Verwendung im Rahmen eines Wäschenachbehandlungsverfahrens kann entsprechend derart erfolgen, dass man den Wirkstoff der Spülflotte separat zusetzt, die nach dem unter Anwendung eines insbesondere bleichmittelhaltigen Waschmittels erfolgten Waschgang zum Einsatz kommt, oder es als Bestandteil eines Wäschenachbehandlungsmittels, insbesondere eines Weichspülers, einbringt. Bei diesem Aspekt der Erfindung kann das genannte Waschmittel ebenfalls einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthalten, kann jedoch auch frei von diesem sein.

[0007] Waschmittel, die einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthalten oder mit diesem zusammen verwendet beziehungsweise im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, können alle üblichen sonstigen Bestandteile derartiger Mittel enthalten, die nicht in unerwünschter Weise mit dem erfindungswesentlichen Wirkstoff wechselwirken. Vorzugsweise wird der oben definierte Wirkstoff in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% in Waschmittel eingearbeitet. Die Waschmittel sind vorzugsweise flüssig und wasserhaltig und weisen einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 11, vorzugsweise 7,5 bis 9,5 auf.

[0008] Überraschenderweise wurde gefunden, dass derartige Wirkstoffe die Wirkung bestimmter anderer Wasch- und Reinigungsmittelinhaltsstoffe positiv beeinflussen und dass umgekehrt die Wirkung des Soil-release Wirkstoffs durch bestimmte andere Waschmittelinhaltsstoffe noch zusätzlich verstärkt wird. Diese Effekte treten insbesondere bei Bleichmitteln, bei enzymatischen Wirkstoffen, insbesondere Proteasen und Lipasen, bei wasserlöslichen anorganischen und/oder organischen Buildern, insbesondere auf Basis oxidierte Kohlenhydrate oder polymeren Polycarboxylaten, bei synthetischen Aniontensiden vom Sulfat- und Sulfonattyp, und bei Farbübertragungsinhibitoren, beispielsweise Vinylpyrrolidon-, Vinylpyridin- oder Vinylimidazol-Polymeren oder -Copolymeren oder entsprechenden Polybetainen, auf, weshalb der Einsatz mindestens eines der genannten weiteren Inhaltsstoffe zusammen mit erfindungsgemäß zu verwendendem Wirkstoff bevorzugt ist.

[0009] Ein Mittel, welches einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthält oder mit diesem zusammen verwendet wird beziehungsweise im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommt, enthält vorzugsweise Bleichmittel auf Persauerstoffbasis, insbesondere in Mengen im Bereich von 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, sowie gegebenenfalls Bleichaktivator, insbesondere in Mengen im Bereich von 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%. Die in Betracht kommenden Bleichmittel sind vorzugsweise die in Waschmitteln in der Regel verwendeten Persauerstoffverbindungen wie Percarbonsäuren, beispielsweise Dodecandipersäure oder Phthaloylaminoperoxycaprinsäure, Wasserstoffperoxid, Alkaliperborat, das als Tetra- oder Monohydrat vorliegen kann, Percarbonat, Perpyrophosphat und Persilikat, die in der Regel als Alkalisalze, insbesondere als Natriumsalze, vorliegen. Derartige Bleichmittel sind in Waschmitteln, welche einen erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff enthalten, vorzugsweise in Mengen bis zu 25 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, vorhanden, wobei insbesondere Percarbonat zum Einsatz kommt. Die fakultativ vorhandene Komponente der Bleichaktivatoren umfasst die üblicherweise verwendeten N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril, N-acylierte Hydantoin, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natriumisononanoyl-phenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose, sowie kationische Nitrilderivate wie Trimethylammoniumacetoneitril-Salze. Die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Persauerstoffverbindungen bei der Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen beziehungsweise granuliert worden sein, wobei mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylethylendiamin mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, und/oder in Teilchenform konfektioniertes Trialkylammoniumacetoneitril besonders bevorzugt ist. In Waschmitteln sind derartige Bleichaktivatoren vorzugsweise in Mengen bis zu 8 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

[0010] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäßes, erfindungsgemäß verwendetes oder

im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetztes Mittel nichtionisches Tensid, ausgewählt aus Fettalkylpolyglykosiden, Fettalkylpolyalkoxylaten, insbesondere -ethoxylaten und/oder -propoxylaten, Fettsäurepolyhydroxyamiden und/oder Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukten von Fettalkylaminen, vicinalen Diolen, Fettsäurealkylestern und/oder Fettsäureamiden sowie deren Mischungen, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%.

[0011] Eine weitere Ausführungsform derartiger Mittel umfasst die Anwesenheit von synthetischem Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonattyp, insbesondere Fettalkylsulfat, Fettalkylethersulfat, Sulfofettsäureester und/oder Sulfofettsäuredisalze, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%. Bevorzugt wird das Aniontensid aus den Alkyl- bzw. Alkenylsulfaten und/oder den Alkyl- bzw. Alkenylethersulfaten ausgewählt, in denen die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe 8 bis 22, insbesondere 12 bis 18 C-Atome besitzt. Bei diesen handelt es sich üblicherweise nicht um Einzelsubstanzen, sondern um Schnitte oder Mischungen. Darunter sind solche bevorzugt, deren Anteil an Verbindungen mit länger-kettigen Resten im Bereich von 16 bis 18 C-Atomen über 20 Gew.-% beträgt.

[0012] Zu den in Frage kommenden nichtionischen Tensiden gehören die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate und/oder Propoxylate von gesättigten oder ein- bis mehrfach ungesättigten linearen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxylierungsgrad der Alkohole liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Alkoxylate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate, primärer Alkohole mit linearen, insbesondere Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Resten sowie deren Gemische. Außerdem sind entsprechende Alkoxylierungsprodukte von Alkylaminen, vicinalen Diolen und Carbonsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten Alkoholen entsprechen, verwendbar. Darüberhinaus kommen die Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Insertionsprodukte von Fettsäurealkylestern sowie Fettsäurepolyhydroxyamide in Betracht. Zur Einarbeitung in die erfindungsgemäßen Mittel geeignete sogenannte Alkylpolyglykoside sind Verbindungen der allgemeinen Formel $(G)_n-OR^{12}$, in der R^{12} einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykoseeinheit und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten. Bei der Glykosidkomponente $(G)_n$ handelt es sich um Oligo- oder Polymere aus natürlich vorkommenden Aldose- oder Ketose-Monomeren, zu denen insbesondere Glucose, Mannose, Fruktose, Galaktose, Talose, Gulose, Altrose, Alloose, Idose, Ribose, Arabinose, Xylose und Lyxose gehören. Die aus derartigen glykosidisch verknüpften Monomeren bestehenden Oligomere werden außer durch die Art der in ihnen enthaltenen Zucker durch deren Anzahl, den sogenannten Oligomerisierungsgrad, charakterisiert. Der Oligomerisierungsgrad n nimmt als analytisch zu ermittelnde Größe im allgemeinen gebrochene Zahlenwerte an; er liegt bei Werten zwischen 1 und 10, bei den vorzugsweise eingesetzten Glykosiden unter einem Wert von 1,5, insbesondere zwischen 1,2 und 1,4. Bevorzugter Monomer-Baustein ist wegen der guten Verfügbarkeit Glucose. Der Alkyl- oder Alkenylteil R^{12} der Glykoside stammt bevorzugt ebenfalls aus leicht zugänglichen Derivaten nachwachsender Rohstoffe, insbesondere aus Fettalkoholen, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Glykoside eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die primären Alkohole mit linearen Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugte Alkylglykoside enthalten einen Kokosfettalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen R^{12} =Dodecyl und R^{12} =Tetradecyl.

[0013] Nichtionisches Tensid ist in Mitteln, welche einen erfindungsgemäß verwendeten Soil-release Wirkstoff enthalten, erfindungsgemäß verwendet oder im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten, wobei Mengen im oberen Teil dieses Bereiches eher in flüssigen Waschmitteln anzutreffen sind und teilchenförmige Waschmittel vorzugsweise eher geringere Mengen von bis zu 5 Gew.-% enthalten.

[0014] Die Mittel können stattdessen oder zusätzlich weitere Tenside, vorzugsweise synthetische Aniontenside des Sulfat- oder Sulfonat-Typs, wie beispielsweise Alkylbenzolsulfonate, in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 18 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Als für den Einsatz in derartigen Mitteln besonders geeignete synthetische Aniontenside sind die Alkyl- und/oder Alkenylsulfate mit 8 bis 22 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation tragen, zu nennen. Bevorzugt sind die Derivate der Fettalkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigt-kettiger Analoga, der sogenannten Oxoalkohole. Die Alkyl- und Alkenylsulfate können in bekannter Weise durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure, und anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden. Zu den einsetzbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören auch die sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, sogenannte Ethersulfate. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 2 bis 30, insbesondere 4 bis 10 Ethylenglykol-Gruppen pro Molekül. Zu den geeigneten Aniontensiden vom Sulfonat-Typ gehören die durch Umsetzung von Fettsäureestern mit Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisation erhältlichen α -Sulfoester, insbesondere die sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-

Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die durch formale Verseifung aus diesen hervorgehenden Sulfofettsäuren.

[0015] Als weitere fakultative tensidische Inhaltsstoffe kommen Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuregemischen, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifen geeignet sind. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 Gew.-% bis 100 Gew.-% aus gesättigten C₁₂-C₁₈-Fettsäureseifen und zu bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Vorzugsweise ist Seife in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Insbesondere in flüssigen Mitteln, welche ein erfindungsgemäß verwendetes Polymer enthalten, können jedoch auch höhere Seifenmengen von in der Regel bis zu 20 Gew.-% enthalten sein.

[0016] Gewünschtenfalls können die Mittel auch Betaine und/oder kationische Tenside enthalten, die - falls vorhanden - vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 7 Gew.-% eingesetzt werden. Unter diesen sind die unten diskutierten Esterquats besonders bevorzugt.

[0017] In einer weiteren Ausführungsform enthält das Mittel wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen Builder, insbesondere ausgewählt aus Alkalialumosilikat, kristallinem Alkalisilikat mit Modul über 1, monomerem Polycarboxylat, polymerem Polycarboxylat und deren Mischungen, insbesondere in Mengen im Bereich von 2,5 Gew.-% bis 60 Gew.-%.

[0018] Das Mittel enthält vorzugsweise 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören insbesondere solche aus der Klasse der Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, sowie der polymeren (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate, 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 5000 und 200000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 bis 100000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind 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 Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth-)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C₁-C₄-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleinat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleat zwischen 1:1 und 4:1, 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 C₁-C₄-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in dem Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere weisen im Allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200000, vorzugsweise zwischen 200 und 50000 und insbesondere zwischen 3000 und 10000 auf. Sie können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Polycarbonsäuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

[0019] Derartige organische Buildersubstanzen sind vorzugsweise in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, Mitteln eingesetzt.

[0020] Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Alumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith NaA und gegebenenfalls NaX, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 nm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 nm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm. Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO_2 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 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:2,8. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portil® im Handel erhältlich. Solche mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:1,9 bis 1:2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Sie werden im Rahmen der Herstellung bevorzugt als Feststoff und nicht in Form einer Lösung zugegeben. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 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 ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) bevorzugt. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können in Mitteln, welche einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthalten, eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform von Waschmitteln, welche einen erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff enthalten, eingesetzt. Deren Gehalt an Alkalisilikaten beträgt vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% und insbesondere 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt der Gehalt an Alkalisilikat vorzugsweise 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, beträgt dann vorzugsweise 4:1 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

[0021] Zusätzlich zum genannten anorganischen Builder können weitere wasserlösliche oder wasserunlösliche anorganische Substanzen in den Mitteln, welche einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthalten, mit diesem zusammen verwendet beziehungsweise in erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, enthalten sein. Geeignet sind in diesem Zusammenhang die Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonate und Alkalisulfate sowie deren Gemische. Derartiges zusätzliches anorganisches Material kann in Mengen bis zu 70 Gew.-% vorhanden sein.

[0022] Zusätzlich können die Mittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzyme, Enzymstabilisatoren, Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Aminopolycarbonsäuren, Aminohydroxypolycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren und/oder Aminopolypolysiloxane, Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, Lösungsmittel und optische Aufheller, beispielsweise Stilbendisulfonsäurederivate. Vorzugsweise sind in Mitteln, welche einen erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff enthalten, bis zu 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% optische Aufheller, insbesondere Verbindungen aus der Klasse der substituierten 4,4'-Bis-(2,4,6-triamino-s-triazinyl)-stilben-2,2'-disulfonsäuren, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle, insbesondere Aminoalkylenphosphonsäuren und deren Salze und bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Schauminhibitoren enthalten, wobei sich die genannten Gewichtsanteile jeweils auf gesamtes Mittel beziehen.

[0023] Lösungsmittel, die insbesondere bei flüssigen Mitteln eingesetzt werden können, sind neben Wasser vorzugsweise solche, die wassermischbar sind. Zu diesen gehören die niederen Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol, iso-Propanol, und die isomeren Butanole, Glycerin, niedere Glykole, beispielsweise Ethylen- und Propylenglykol, und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. In derartigen flüssigen Mitteln liegen die erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffe in der Regel gelöst oder in suspensierter Form vor.

[0024] Gegebenenfalls anwesende Enzyme werden vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Protease, Amylase, Lipase, Cellulase, Hemicellulase, Oxidase, Peroxidase oder Mischungen aus diesen ausgewählt. In erster Linie kommt aus Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilzen, gewonnene Protease in Frage. Sie kann in bekannter Weise durch

Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen werden. Proteasen sind im Handel beispielsweise unter den Namen BLAP®, Savinase®, Esperase®, Maxatase®, Optimase®, Alcalase®, Durazym® oder Maxapem® erhältlich. Die einsetzbare Lipase kann beispielsweise aus Humicola lanuginosa, aus Bacillus-Arten, aus Pseudomonas-Arten, aus Fusarium-Arten, aus Rhizopus-Arten oder aus Aspergillus-Arten gewonnen werden. Geeignete Lipasen sind beispielsweise unter den Namen Lipolase®, Lipozym®, Lipomax®, Lipex®, Amano®-Lipase, Toyo-Jozo®-Lipase, Meito®-Lipase und Diosynth®-Lipase im Handel erhältlich. Geeignete Amylasen sind beispielsweise unter den Namen Maxamyl®, Termamyl®, Duramyl® und Purafect® OxAm handelsüblich. Die einsetzbare Cellulase kann ein aus Bakterien oder Pilzen gewinnbares Enzym sein, welches ein pH-Optimum vorzugsweise im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich von 6 bis 9,5 aufweist. Derartige Cellulasen sind unter den Namen Celluzyme®, Carezyme® und Ecostone® handelsüblich.

[0025] Zu den gegebenenfalls, insbesondere in flüssigen Mitteln vorhandenen üblichen Enzymstabilisatoren gehören Aminoalkohole, beispielsweise Mono-, Di-, Triethanol- und -propanolamin und deren Mischungen, niedere Carbonsäuren, Borsäure beziehungsweise Alkaliborate, Borsäure-Carbonsäure-Kombinationen, Borsäureester, Boronsäurederivate, Calciumsalze, beispielsweise Ca-Ameisensäure-Kombination, Magnesiumsalze, und/oder schwefelhaltige Reduktionsmittel.

[0026] Zu den geeigneten Schauminhibitoren gehören langkettige Seifen, insbesondere Behenseife, Fettsäureamide, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse, Organopolysiloxane und deren Gemische, die darüberhinaus mikrofeine, gegebenenfalls silanierte oder anderweitig hydrophobierte Kieselsäure enthalten können. Zum Einsatz in partikelförmigen Mitteln sind derartige Schauminhibitoren vorzugsweise an granulare, wasserlösliche Trägersubstanzen gebunden.

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel, in das erfindungsgemäß zu verwendender Wirkstoff eingearbeitet wird, teilchenförmig und enthält bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% Bleichmittel, insbesondere Alkalipercarbonat, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% Bleichaktivator, 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% anorganischen Builder, bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, 10 Gew.-% bis 25 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% nichtionisches Tensid und bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 25 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonat und/oder -hydrogencarbonat.

[0028] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel, in das erfindungsgemäß zu verwendender Wirkstoff eingearbeitet wird, flüssig und enthält 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 12 Gew.-% bis 22,5 Gew.-% nichtionisches Tensid, 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2,5 Gew.-% bis 8 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 3 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere 4,5 Gew.-% bis 12,5 Gew.-% Seife, 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 4 Gew.-% organischen Builder, insbesondere Polycarboxylat wie Citrat, bis zu 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle, wie Phosphonat, und neben gegebenenfalls enthaltenem Enzym, Enzymstabilisator, Farb- und/oder Duftstoff Wasser und/oder wassermischbares Lösungsmittel.

[0029] Möglich ist auch die Verwendung einer Kombination aus einem erfindungswesentlichen schmutzablösevermögendem Wirkstoff mit einem schmutzablösevermögendem Polymer aus einer Dicarbonsäure und einem gegebenenfalls polymeren Diol zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien. Auch im Rahmen erfindungsgemäßer Mittel und des erfindungsgemäßen Verfahrens sind solche Kombinationen mit einem insbesondere polyesteraktiven schmutzablösevermögendem Polymer möglich.

[0030] Zu den bekanntlich polyesteraktiven schmutzablösevermögendem Polymeren, die zusätzlich zu den erfindungswesentlichen Wirkstoffen eingesetzt werden können, gehören Copolyester aus Dicarbonsäuren, beispielsweise Adipinsäure, Phthalsäure oder Terephthalsäure, Diolen, beispielsweise Ethylenglykol oder Propylenglykol, und Polydiolen, beispielsweise Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol. Zu den bevorzugt eingesetzten schmutzablösevermögendem Polyestern gehören solche Verbindungen, die formal durch Veresterung zweier Monomerteile zugänglich sind, wobei das erste Monomer eine Dicarbonsäure HOOC-Ph-COOH und das zweite Monomer ein Diol $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$, das auch als polymeres Diol $\text{H-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{OH}$ vorliegen kann, ist. Darin bedeutet Ph einen o-, m- oder p-Phenylrest, der 1 bis 4 Substituenten, ausgewählt aus Alkylresten mit 1 bis 22 C-Atomen, Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen und deren Mischungen, tragen kann, R^{11} Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen und deren Mischungen, a eine Zahl von 2 bis 6 und b eine Zahl von 1 bis 300. Vorzugsweise liegen in den aus diesen erhältlichen Polyestern sowohl Monomerdioleinheiten $\text{-O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{-}$ als auch Polymerdioleinheiten $\text{-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{O-}$ vor. Das molare Verhältnis von Monomerdioleinheiten zu Polymerdioleinheiten beträgt vorzugsweise 100:1 bis 1:100, insbesondere 10:1 bis 1:10. In den Polymerdioleinheiten liegt der Polymerisationsgrad b vorzugsweise im Bereich von 4 bis 200, insbesondere von 12 bis 140. Das Molekulargewicht beziehungsweise das mittlere Molekulargewicht oder das Maximum der Molekulargewichtsverteilung bevorzugter schmutzablösevermögender Polyester liegt im Bereich von 250 bis 100 000, insbesondere von 500 bis 50 000. Die dem Rest Ph zugrundeliegende Säure wird vorzugsweise aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Trimellithsäure, Mellithsäure, den Isomeren der Sulfophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und Sulfoterephthalsäure sowie deren Gemischen ausgewählt. Sofern deren Säuregruppen nicht Teil der Esterbindungen im Polymer sind, liegen sie vorzugsweise in Salzform, insbesondere als Alkali- oder Ammoniumsalz vor. Unter diesen sind die Natrium- und Kaliumsalze besonders bevorzugt. Gewünschtenfalls können statt des Monomers HOOC-Ph-

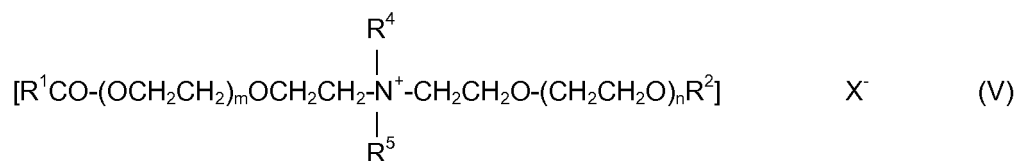
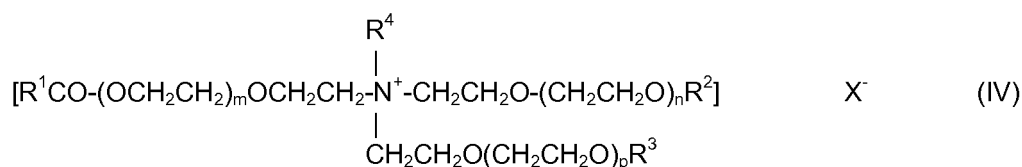
COOH geringe Anteile, insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% bezogen auf den Anteil an Ph mit der oben gegebenen Bedeutung, anderer Säuren, die mindestens zwei Carboxylgruppen aufweisen, im schmutzablösevermögenden Polyester enthalten sein. Zu diesen gehören beispielsweise Alkylen- und Alkenylendicarbonsäuren wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure. Zu den bevorzugten Diolen $\text{HO}-(\text{CHR}^{11})_a\text{OH}$ gehören solche, in denen R^{11} Wasserstoff und a eine Zahl von 2 bis 6 ist, und solche, in denen a den Wert 2 aufweist und R^{11} unter Wasserstoff und den Alkylresten mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 3 C-Atomen ausgewählt wird. Unter den letztgenannten Diolen sind solche der Formel $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHR}^{11}-\text{OH}$, in der R^{11} die obengenannte Bedeutung besitzt, besonders bevorzugt. Beispiele für Diolkomponenten sind Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Decandiol, 1,2-Dodecandiol und Neopentylglykol. Besonders bevorzugt unter den polymeren Diolen ist Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse im Bereich von 1000 bis 6000.

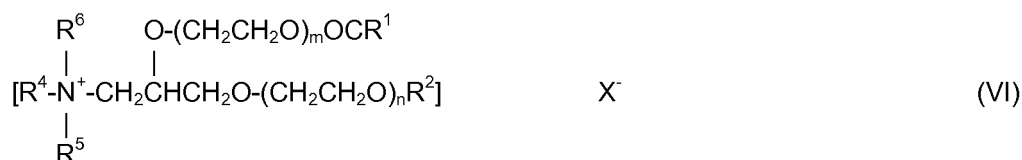
[0031] Gewünschtenfalls können diese wie oben beschrieben zusammengesetzten Polyester auch endgruppenverschlossen sein, wobei als Endgruppen Alkylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen und Ester von Monocarbonsäuren in Frage kommen. Den über Esterbindungen gebundenen Endgruppen können Alkyl-, Alkenyl- und Arylmonocarbonsäuren mit 5 bis 32 C-Atomen, insbesondere 5 bis 18 C-Atomen, zugrunde liegen. Zu diesen gehören Valeriansäure, Capronsäure, Önanthensäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Undecensäure, Laurinsäure, Lauroleinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Myristoleinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Petroselinsäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolaidinsäure, Linolensäure, Eläostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Behensäure, Erucasäure, Brassidinsäure, Clupanodonsäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, Benzoessäure, die 1 bis 5 Substituenten mit insgesamt bis zu 25 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen tragen kann, beispielsweise tert.-Butylbenzoessäure. Den Endgruppen können auch Hydroxymonocarbonsäuren mit 5 bis 22 C-Atomen zugrunde liegen, zu denen beispielsweise Hydroxyvaleriansäure, Hydroxycapronsäure, Ricinolsäure, deren Hydrierungsprodukt Hydroxystearinsäure sowie o-, meta- und p-Hydroxybenzoessäure gehören. Die Hydroxymonocarbonsäuren können ihrerseits über ihre Hydroxylgruppe und ihre Carboxylgruppe miteinander verbunden sein und damit mehrfach in einer Endgruppe vorliegen. Vorzugsweise liegt die Anzahl der Hydroxymonocarbonsäureeinheiten pro Endgruppe, das heißt ihr Oligomerisierungsgrad, im Bereich von 1 bis 50, insbesondere von 1 bis 10. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, in Kombination mit einem erfindungswesentlichen Wirkstoff verwendet.

[0032] Die schmutzablösevermögenden zusätzlichen Polymere sind vorzugsweise wasserlöslich, wobei unter dem Begriff "wasserlöslich" eine Löslichkeit von mindestens 0,01 g, vorzugsweise mindestens 0,1 g des Polymers pro Liter Wasser bei Raumtemperatur und pH 8 verstanden werden soll. Bevorzugt eingesetzte Polymere weisen unter diesen Bedingungen jedoch eine Löslichkeit von mindestens 1 g pro Liter, insbesondere mindestens 10 g pro Liter auf.

[0033] Bevorzugte Wäschennachbehandlungsmittel, die einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthalten, weisen als wäscheweichmachenden Wirkstoff ein sogenanntes Esterquat auf, das heißt einen quaternierten Ester aus Carbonsäure und Aminoalkohol. Dabei handelt es sich um bekannte Stoffe, die man nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten kann, beispielsweise indem man Triethanolamin in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Fettsäuren partiell verestert, Luft durchleitet und anschließend mit Dimethylsulfat oder Ethylenoxid quaterniert. Auch die Herstellung fester Esterquats ist bekannt, bei der man die Quaternierung von Triethanolaminestern in Gegenwart von geeigneten Dispergatoren, vorzugsweise Fettalkoholen, durchführt.

[0034] In den Mitteln bevorzugte Esterquats sind quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze, die den Formeln (IV), (V) oder (VI) folgen,





in denen R¹CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R¹CO, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine (CH₂CH₂O)_qH-Gruppe, m, n und p in Formel (IV) oder m und n in Formeln (V) und (VI) in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, q für Zahlen von 1 bis 12 und X für ein ladungsausgleichendes Anion wie Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Typische Beispiele für Esterquats, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, sind Produkte auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallen. Vorzugsweise werden technische C_{12/18}-Kosfettsäuren und insbesondere teilgehärtete C_{16/18}-Talg- beziehungsweise Palmfettsäuren sowie elaidinsäure-reiche C_{16/18}-Fettsäureschnitte eingesetzt. Zur Herstellung der quaternierten Ester können die Fettsäuren und das Triethanolamin in der Regel im molaren Verhältnis von 1,1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Esterquats hat sich ein Einsatzverhältnis von 1,2 : 1 bis 2,2 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1,9 : 1 als besonders vorteilhaft erwiesen. Die bevorzugt eingesetzten Esterquats stellen technische Mischungen von Mono-, Di- und Triestern mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 1,5 bis 1,9 dar und leiten sich von technischer C_{16/18}-Talg- bzw. Palmfettsäure (Iodzahl 0 bis 40) ab. Quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (I), in der R¹CO für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, R² für R¹CO, R³ für Wasserstoff, R⁴ für eine Methylgruppe, m, n und p für 0 und X für Methylsulfat steht, haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen. Esterquats werden vorzugsweise in Mengen von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Wäschenaachbehandlungsmittel, eingesetzt. Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäß verwendeten Wäschenaachbehandlungsmittel zusätzlich oben aufgeführte Waschmittelinhaltsstoffe enthalten, sofern sie nicht in unzumutbarer Weise negativ mit dem Esterquat wechselwirken. Bevorzugt handelt es sich um ein flüssiges, wasserhaltiges Mittel.

Referenzbeispiel

Waschgerät: Miele W 918 Novotronic®
 Waschprogramm: Einlaugenverfahren Koch-Bunt Programm
 Washtemperatur: 40°C oder 20 °C
 Flottenvolumen: 17 l
 Wasserhärte: 16°dH
 Füllwäsche: 3,5kg saubere Wäsche(Kopfkissen, Trikot, Geschirr-, Gerstenkornhandtücher) inkl. Testtextilien

Testtextilien aus Polyester wurden mit einem Waschmittel E1, welches einen der oben beschriebenen Wirkstoffe enthielt, mit dem Waschmittel V1, dem dieser Wirkstoff fehlte, oder mit dem Waschmittel V2, das stattdessen ein anderes Polymer enthielt, unter den oben angegebenen Bedingungen 3x gewaschen und nach der Wäsche luftgetrocknet. Danach erfolgte die Applizierung standardisierter fett/pigmenthaltiger Anschmutzungen (A: Motoröl; B: Lippenstift; C: Hautfett) sowie eine Alterung der Anschmutzungen von 7 Tagen. Die so vorbereiteten Textilien wurden unter den oben genannten Bedingungen erneut mit dem Waschmittel gewaschen. Die Auswertung erfolgte colorimetrisch; in Tabelle 2 sind die Mittelwerte (Helligkeit, Y-Werte) aus 5-fach-Bestimmungen angegeben.

Tabelle 1: Waschmittelzusammensetzung [Gew.-%]:

	V1	E1	V2
C ₁₂₋₁₄ -Fettalkohol mit 7 EO	7	7	7
C ₁₂₋₁₈ -Fettsäure, Na-Salz	10	10	10
Borsäure	4	4	4
Zitronensäure	2	2	2
Propandiol	6	6	6

(fortgesetzt)

	V1	E1	V2
NaOH	3	3	3
Protease	0,6	0,6	0,6
Amylase	0,1	0,1	0,1
Wirkstoff	-	1	-
Polymer ²⁾	-	-	1
Wasser	auf 100		
1) Propfcopolymer aus Polyethylenoxid mit Vinylacetat			
2) Mit durchschnittlich 40 EO ethoxyliertes Polyethylenimin 600			

[0035] Das Waschmittel mit einem erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff zeigte eine deutlich bessere Waschleistung als das ansonsten gleich zusammengesetzte Mittel, dem dieser fehlte:

Tabelle 2: Waschergebnisse

Anschmutzung\Mittel	V1	E1
A; 40 °C	48,4	54,1
B; 40 °C	57,6	60,7
C; 40 °C	50,5	55,7
A; 20 °C	51,0	52,1
C; 20 °C	51,5	54,7

Patentansprüche

- Verwendung eines schmutzablösevermögenden Wirkstoffs, ausgewählt aus Ppropfcopolymerisaten, die eine Polyalkylenglykol-Ppropfgrundlage und als Ppropfast polymerisierte Verbindungen mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung, die eine polare Gruppe aufweisen, ausgewählt aus 2-Propen-1-sulfonsäure, 2-Sulfoethylmethacrylat, 3-Sulfopropyltrimethyl-3-methacrylamidopropylammoniumsalz, 1-Allyloxy-2-hydroxypropylsulfonsäure, Salzen, insbesondere Alkalisalzen, dieser Säuren, und Gemischen aus diesen, zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien.
- Verwendung einer Kombination aus schmutzablösevermögendem Wirkstoff, ausgewählt aus Ppropfcopolymerisaten, die eine Polyalkylenglykol-Ppropfgrundlage und als Ppropfast polymerisierte Verbindungen mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung, die eine polare Gruppe aufweisen, ausgewählt aus 2-Propen-1-sulfonsäure, 2-Sulfoethylmethacrylat, 3-Sulfopropyltrimethyl-3-methacrylamidopropylammoniumsalz, 1-Allyloxy-2-hydroxypropylsulfonsäure, Salzen, insbesondere Alkalisalzen, dieser Säuren, und Gemischen aus diesen, und einem schmutzablösevermögenden Polymer aus einer Dicarbonsäure und einem gegebenenfalls polymeren Diol zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien.
- Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 beim Waschen von Textilien, die bereits bei Anwesenheit des schmutzablösevermögenden Wirkstoffs gewaschen und/oder nachbehandelt worden waren, bevor sie mit der Anschmutzung versehen wurden.
- Verfahren zum Waschen von Textilien, bei dem ein Waschmittel und ein schmutzablösevermögender Wirkstoff, ausgewählt aus Ppropfcopolymerisaten, die eine Polyalkylenglykol-Ppropfgrundlage und als Ppropfast polymerisierte Verbindungen mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung, die eine polare Gruppe aufweisen, ausgewählt aus 2-Propen-1-sulfonsäure, 2-Sulfoethylmethacrylat, 3-Sulfopropyltrimethyl-3-methacrylamidopropylammoniumsalz, 1-Allyloxy-2-hydroxypropylsulfonsäure, Salzen, insbesondere Alkalisalzne, dieser Säuren, und Gemischen aus diesen, zum Einsatz kommen.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es bei Temperaturen der Waschlösung im Bereich von 15 °C bis 60 °C, insbesondere 20 °C bis 40 °C, durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Textil nach dem eigentlichen Waschvorgang, der mit Hilfe eines insbesondere bleichmittelhaltigen Waschmittels ausgeführt wird, mit einem Nachbehandlungsmittel, welches den Wirkstoff enthält, oder welches den schmutzablösevermögenden Wirkstoff und Esterquat enthält, in Kontakt gebracht wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel den schmutzablösevermögenden Wirkstoff in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% enthält.
8. Verwendung oder Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der schmutzablösevermögende Wirkstoff ein wasserlösliches Polymer ist, das durch Pfropfcopolymerisation erhältlich ist.
9. Verwendung oder Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Pfropfgrundlage ein Polyalkylenglykol, insbesondere Polyethylenglykol, mit einem mittleren (Zahlenmittel) Molekulargewicht von 50 g/mol bis 50000 g/mol, insbesondere 1000 g/mol bis 10000 g/mol, ist.
10. Verwendung oder Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pfropfcopolymer einen Gehalt an Pfropfgrundlage von 10 Gew.-% bis 90 Gew.-% und einen Gehalt an Pfropfästen von 90 Gew.-% bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Polymer, aufweist, und/oder dass der Anteil von polaren Gruppen im Polymer 5 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere 40 Gew.-% bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Polymer, beträgt.

Claims

1. The use of an active ingredient which allows the removal of dirt and is selected from graft copolymers which contain a polyalkylene glycol graft base and, as a grafted branch, polymerized compounds comprising at least one olefinically unsaturated double bond and a polar group, selected from 2-propene-1-sulfonic acid, 2-sulfoethyl methacrylate, 3-sulfopropyl dimethyl-3-methacrylamido propyl ammonium salt, 1-allyloxy-2-hydroxypropyl sulfonic acid, salts, in particular alkali metal salts, of said acids, and mixtures thereof, for increasing the cleaning performance of washing agents when washing textiles.
2. The use of a combination of an active ingredient which allows the removal of dirt and is selected from graft copolymers which contain a polyalkylene glycol graft base and, as a grafted branch, polymerized compounds comprising at least one olefinically unsaturated double bond and a polar group, selected from 2-propene-1-sulfonic acid, 2-sulfoethyl methacrylate, 3-sulfopropyl dimethyl-3-methacrylamido propyl ammonium salt, 1-allyloxy-2-hydroxypropyl sulfonic acid, salts, in particular alkali metal salts, of said acids, and mixtures thereof, and a dicarboxylic acid and an optionally polymeric diol, for increasing the cleaning performance of washing agents when washing textiles.
3. The use according to claim 1 or 2 when washing textiles, which had already been washed and/or post-treated in the presence of the active ingredient which allows the removal of dirt before they were soiled.
4. A method for washing textiles, wherein a washing agent and an active ingredient are used, which active ingredient allows the removal of dirt and is selected from graft copolymers which contain a polyalkylene glycol graft base and, as a grafted branch, polymerized compounds comprising at least one olefinically unsaturated double bond and a polar group, selected from 2-propene-1-sulfonic acid, 2-sulfoethyl methacrylate, 3-sulfopropyl dimethyl-3-methacrylamido propyl ammonium salt, 1-allyloxy-2-hydroxypropyl sulfonic acid, salts, in particular alkali metal salts, of said acids, and mixtures thereof.
5. The method according to claim 4, **characterized in that** said method is carried out at temperatures of the washing solution in the range of from 15 °C to 60 °C, in particular from 20 °C to 40 °C.
6. The method according to claim 4 or 5, **characterized in that**, after the actual washing process, which is carried out using a washing agent which in particular contains a bleaching agent, the textile is brought into contact with a post-treatment agent, which contains the active ingredient or which contains the active ingredient which allows the removal of dirt and esterquat.

7. The method according to one of claims 4 to 6, **characterized in that** the agent contains the active ingredient which allows the removal of dirt in amounts of from 0.01 wt.% to 5 wt.%, in particular from 0.1 wt.% to 2 wt.%.
8. The use or method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the active ingredient which allows the removal of dirt is a water-soluble polymer which can be obtained by means of graft copolymerization.
9. The use or the method according to claim 8, **characterized in that** the graft base is a polyalkylene glycol, in particular polyethylene glycol, having an average (number average) molecular weight of from 50 g/mol to 50000 g/mol, in particular from 1000 g/mol to 10000 g/mol.
10. The use or method according to claim 8 or 9, **characterized in that** the graft copolymer has a graft base content of from 10 wt.% to 90 wt.% and a grafted branch content of from 90 wt.% to 10 wt.%, in each case based on the polymer, and/or the proportion of polar groups in the polymer is from 5 wt.% to 90 wt.%, in particular from 40 wt.% to 70 wt.%, in each case based on the polymer.

Revendications

1. Utilisation d'une substance antisalissure choisie parmi les copolymères greffés qui comportent un tronc en polyalkylène-glycol et des branches de composés polymérisés ayant au moins une double liaison à insaturation oléfinique, qui comportent un groupe polaire choisi parmi l'acide 2-propèn-1-sulfonique, le méthacrylate de 2-sulfoéthyle, le sel de 3-sulfopropyldiméthyl-3-méthacrylamidopropylammonium, l'acide 1-allyloxy-2-hydroxypropylsulfonique, des sels, en particulier des sels alcalins, de ces acides, et des mélanges de ceux-ci, pour améliorer le pouvoir nettoyant d'agents de lavage lors du lavage de textiles.
2. Utilisation d'une combinaison d'une substance antisalissure, choisie parmi les copolymères greffés qui comportent un tronc en polyalkylène-glycol et des branches de composés polymérisés ayant au moins une double liaison à insaturation oléfinique, qui comportent un groupe polaire choisi parmi l'acide 2-propèn-1-sulfonique, le méthacrylate de 2-sulfoéthyle, le sel de 3-sulfopropyldiméthyl-3-méthacrylamidopropylammonium, l'acide 1-allyloxy-2-hydroxypropylsulfonique, des sels, en particulier des sels alcalins, de ces acides, et des mélanges de ceux-ci, et d'un polymère antisalissure constitué d'un acide dicarboxylique et d'un diol éventuellement polymère pour améliorer le pouvoir nettoyant d'agents de lavage lors du lavage de textiles.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2 lors du lavage de textiles qui ont déjà été lavés et/ou post-traités en présence de la substance antisalissure avant d'être pourvus de salissures.
4. Procédé de lavage de textiles, dans lequel on utilise un agent de lavage et une substance antisalissure, choisie parmi les copolymères greffés qui comportent un tronc en polyalkylène-glycol et des branches de composés polymérisés ayant au moins une double liaison à insaturation oléfinique, qui comportent un groupe polaire choisi parmi l'acide 2(propèn-1-sulfonique, le méthacrylate de 2-sulfoéthyle, le sel de 3-sulfopropyldiméthyl-3-méthacrylamidopropylammonium, l'acide 1-allyloxy-2-hydroxypropylsulfonique, des sels, en particulier des sels alcalins, de ces acides et leurs mélanges.
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce qu'il** est mis en oeuvre à des températures de la solution de lavage dans la gamme de 15°C à 60°C, en particulier de 20°C à 40°C.
6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, **caractérisé en ce que**, après l'opération de lavage proprement dit qui est réalisé au moyen d'un agent de lavage contenant notamment un agent de blanchiment, le textile est mis en contact avec un agent de post-traitement qui contient la substance ou qui contient l'agent antisalissure et un esterquat.
7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6, **caractérisé en ce que** l'agent contient la substance antisalissure dans des quantités de 0,01% en poids à 5% en poids, notamment de 0,1% en poids à 2% en poids.
8. Utilisation ou procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent antisalissure est un polymère hydrosoluble qui peut être obtenu par copolymérisation par greffage.
9. Utilisation ou procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le tronc de greffe est un polyalkylène-glycol, notamment le polyéthylène-glycol, ayant un poids moléculaire moyen (moyenne en nombre) de 50 g/mol à 50000

g/mol, notamment de 1000 g/mol à 10000 g/mol.

10. Utilisation ou procédé selon la revendication 8 ou 9, **caractérisé en ce que** le copolymère greffé a un pourcentage de tronc de greffe de 10% en poids à 90% en poids et une pourcentage de branches de greffe de 90% en poids à 10% en poids à chaque fois par rapport au polymère et/ou **en ce que** la proportion de groupes polaires dans le polymère est de 5% en poids à 90% en poids, notamment de 40% en poids à 70% en poids, à chaque fois par rapport au polymère.

5

10

15

20

25

30

35

40

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

- DE 2412837 [0020]
- EP 0425427 A [0020]
- EP 0164514 A [0020]