



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 06 688 T3** 2005.12.29

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 912 680 B2**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 06 688.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US97/07057**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 922 500.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/42292**

(86) PCT-Anmeldetag: **25.04.1997**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **13.11.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.05.1999**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **12.09.2001**

(97) Veröffentlichungstag
des geänderten Patents beim EPA: **23.03.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.12.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C11D 3/37**
C11D 1/62

(30) Unionspriorität:
16531 P 03.05.1996 US

(73) Patentinhaber:
The Procter & Gamble Co., Cincinnati, Ohio, US

(74) Vertreter:
TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,
LU, NL, PT, SE

(72) Erfinder:
WATSON, Alan, Randall, Cincinnati, US;
GOSSELINK, Paul, Eugene, Cincinnati, US

(54) Bezeichnung: **Wäschewaschmittelzusammensetzungen, umfassend kationische Tenside und modifizierte Polyamin-Schmutzdispergiermittel**

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Wäschewaschmittelzusammensetzungen, umfassend kationische Tenside in Form von quaternärem C₁₂-C₁₄-Dimethylhydroxyethylammonium in Verbindung mit bestimmten modifizierten Polyaminen, welche verbesserte Textilreinigungsvorteile vorsehen. Die Zusammensetzungen sehen auch verbesserte Schmutzlösevorteile für Baumwolle vor. Die vorliegende Erfindung betrifft auch Verfahren zum Waschen von Textilien mit den offenbarten Zusammensetzungen.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Waschmittelhersteller stehen der Aufgabe gegenüber, Produkte zu entwickeln, um ein breites Spektrum von Schmutzstoffen und Flecken aus Textilien zu entfernen. Chemisch und physikochemisch erstrecken sich die Schmutz- und Fleckenarten über das Spektrum der polaren Schmutzstoffe, wie eiweißhaltige Schmutzstoffe, Ton und anorganischen Schmutzstoffe bis zu den unpolaren Schmutzstoffen, wie Ruß, Kohlen- schwärze oder Nebenprodukte einer unvollständigen Kohlenwasserstoffverbrennung, und den organischen Schmutzstoffen. Waschmittelzusammensetzungen wurden immer komplexer, da die Hersteller versuchen, Produkte bereitzustellen, welche alle Arten gleichzeitig behandeln.

[0003] Die Hersteller waren bei der Entwicklung traditioneller Dispergiermittel sehr erfolgreich, welche beim Suspendieren von polaren, stark geladenen, hydrophilen Teilchen, wie Ton, besonders nützlich sind. Bisher war es jedoch schwieriger, Dispergiermittel zu entwickeln, um unpolare, hydrophobe Schmutzstoffe und Teilchen zu dispergieren und zu suspendieren. Überraschenderweise wurde vor kurzem festgestellt, daß die erfindungsgemäß verwendeten modifizierten Polyamine in der Lage sind, die Redeposition unpolarer Schmutzstoffe zu vermitteln.

[0004] Außerdem ist eine große Vielzahl von Schmutzabweisemitteln zur Verwendung in Textilbehandlungsverfahren im Haushalt und in der Industrie, wie Waschen, Trocknen von Textilien in Heißluftwäschetrocknern und ähnliche, auf dem Fachgebiet bekannt. Verschiedene Schmutzabweisemittel wurden auf den Markt gebracht und werden gegenwärtig in Waschmittelzusammensetzungen und Textilweichmacher/Antistatikartikeln und -zusammensetzungen verwendet. Solche Schmutzabweisepolymere umfassen typischerweise ein oligomeres oder polymeres Ester-"Grundgerüst".

[0005] Schmutzabweisepolymere sind im allgemeinen bei Polyester- oder anderen synthetischen Textilien sehr wirksam, wo sich die Fett- und Ölflecken oder ähnliche hydrophobe Flecken ausbreiten und einen anhaftenden Film bilden und daher in einem wäßrigen Waschverfahren nicht leicht zu entfernen sind. Viele Schmutzabweisepolymere haben einen weniger nachhaltigen Effekt bei "vermischten" Textilien, d.h. bei Textilien, die eine Mischung aus Baumwolle und einem synthetischen Material umfassen, und einen geringen oder keinen Effekt bei Baumwollartikeln. Der Grund für die Affinität vieler Schmutzabweisemittel für synthetische Textilien ist, daß das Grundgerüst eines Polyester-Schmutzabweisepolymers typischerweise eine Mischung aus Terephthalatresten und Ethylenoxy- oder Propylenoxypolymereinheiten umfaßt; dieselben Materialien, welche die Polyesterfasern einer synthetischen Textilie ausmachen. Diese ähnliche Struktur von Schmutzabweisemitteln und synthetischen Textilien ruft eine spezifische Affinität zwischen diesen Verbindungen hervor.

[0006] Es wurde nun überraschenderweise festgestellt, daß bestimmte Polyamine zusätzlich zu der Fähigkeit, die Redeposition hydrophober Schmutzstoffe zu vermitteln, gemeinsam mit ausgewählten kationischen Tensiden wirksam sind, um eine verbesserte Textilschmutzentfernung, insbesondere von Baumwolltextilien, vorzusehen. Es wurde festgestellt, daß dieser verbesserte Schmutzlösevorteil von der Art des auf der Baumwolltextilie vorliegenden Schmutzes unabhängig ist.

[0007] Die erfindungsgemäßen Kombinationen aus modifiziertem Polyamin/kationischem Tensid weisen den noch größeren Vorteil auf, daß sie mit Hypochlorit- und Sauerstoff-"Persäure"-Bleichmitteln verträglich sind. Dies insbesondere auf dem Gebiet der oberflächenaktiven Mittel wichtig, die auf ungefärbten Baumwolltextilien wirksam sind. Die hydrophile Cellulosezusammensetzung der Baumwolltextilie stellt eine Oberfläche dar, welche mit den traditionellen Schmutzabweisemitteln auf Polyester-Terephthalat-Basis nicht verträglich ist. Tatsächlich zeigen die erfindungsgemäß verwendeten Polyamine selbst eine Vorliebe dafür, sich an der Oberfläche der Baumwolltextilie anzulagern.

[0008] Die quaternären C₁₂-C₁₄-Dimethylhydroxyethylammoniumsalze, welche sich erfindungsgemäß als kat-

ionische Tenside verwenden lassen, wirken mit den modifizierten, oberflächenaktiven Polyamin-Mitteln/Dispergiermitteln zusammen, um Schmutzstoffe von Textiloberflächen zu entfernen. Diese Kombination von Materialien dient auch dazu, die Redeposition von Schmutz zu verhindern, indem der Schmutz in der Waschlauge, die vor dem Spülen entfernt wird, suspendiert gehalten wird.

[0009] Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Wäschewaschmittelzusammensetzungen, welche kationische Tenside in Form von quaternärem C₁₂-C₁₄-Dimethylhydroxyethylammonium mit modifizierten Polyamin-Dispergiermitteln kombinieren.

[0010] Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Kombination des kationischen Tensids in Form von quaternärem C₁₂-C₁₄-Dimethylhydroxyethylammonium und der Polyamin-Dispergiermittel mit Nichtbaumwoll-Schmutzabweisemitteln. Diese Kombination von Bestandteilen sieht einen Schmutzabweisevorteil für alle gewaschenen Textilien sowie die Verbesserung des Reinigungsvermögens vor.

[0011] Ein noch andere Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer bleichstabilen Zusammensetzung aus kationischem Tensid/Polyamin-Dispergiermittel.

[0012] Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zum Waschen einer verschmutzten Textilie, welches den Schritt des Kontaktierens der verschmutzten Textilie, insbesondere Baumwolle, mit einer Wäschewaschmittelzusammensetzung, enthaltend kationische Tenside in Form von quaternärem C₁₂-C₁₄-Dimethylhydroxyethylammonium und die offenbarten Polyamine, umfaßt.

Hintergrund des Fachgebiets

[0013] Die folgenden Referenzen offenbaren verschiedene Schmutzabweisepolymere oder modifizierte Polyamine: US-Patent 4,548,744, Connor, erteilt am 22. Oktober 1985; US-Patent 4,597,898, Vander Meer, erteilt am 1. Juli 1986; US-Patent 4,877,896, Maldonado et al., erteilt am 31. Oktober 1989; US-Patent 4,891,160, Vander Meer, erteilt am 2. Januar 1990; US-Patent 4,976,879, Maldonado et al., erteilt am 11. Dezember 1990; US-Patent 5,415,807, Gosselink, erteilt am 16. Mai 1995; US-Patent 4,235,735, Marco et al., erteilt am 25. November 1980; WO 95/32272, veröffentlicht am 30. November 1995; GB-Patent 1,537,288, veröffentlicht am 29. Dezember 1978; GB-Patent 1,498,520, veröffentlicht am 18. Januar 1978; Deutsches Patent DE-28 29 022, erteilt am 10. Januar 1980; und die Japanische Kokai JP-06313271, veröffentlicht am 27. April 1994.

[0014] Die folgenden Referenzen betreffen ethoxylierte, kationische Tenside in Wäschewaschmittelzusammensetzungen: US-Patent 5,441,541, Mehreteab et al., erteilt am 15. August 1995; und GB-2,040,990, Murphy et al., erteilt am 3. September 1980.

Zusammenfassung der Erfindung

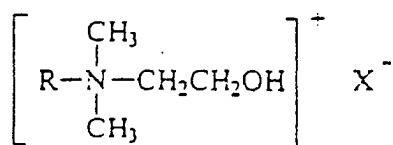
[0015] Die vorliegende Erfindung betrifft Waschmittelzusammensetzungen, umfassend wie in Anspruch 1 definiert.

[0016] Alle Prozentsätze, Verhältnisse und Teile sind auf das Gewicht bezogen, sofern nicht anders angegeben. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius (°C), sofern nicht anders angegeben. Alle erwähnten Dokumente sind in relevanten Teilen hier unter Bezugnahme eingeschlossen.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0017] Die erfindungsgemäßen Wäschewaschmittelzusammensetzungen umfassen:

(a) mindestens 0,01 Gew.-% eines kationischen Tensids der Formel



worin R C₁₂-C₁₄-Alkyl ist und X ein wasserlösliches Anion ist;

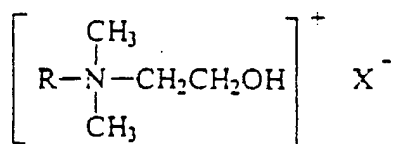
(b) mindestens 0,01 Gew.-% eines wie in der vorliegenden Erfindung definierten, wasserlöslichen oder -dispergierbaren, modifizierten Polyamin-Schmutzdispergiermittels; und

(c) Bleichmittel; und

(d) als Rest Träger und Zusatzbestandteile.

[0018] Stärker bevorzugt umfassen die erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen:

(a) mindestens 0,01 Gew.-% eines kationischen Tensids der Formel



worin R C₁₂-C₁₄-Alkyl ist und X ein wasserlösliches Anion ist;

(b) mindestens 0,01 Gew.-% eines wie in der vorliegenden Erfindung definierten, wasserlöslichen oder -dispergierbaren, modifizierten Polyamin-Schmutzdispergiermittels;

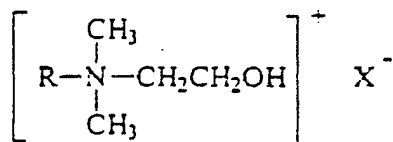
(c) Bleichmittel,

(d) mindestens 0,01 Gew.-% eines Schmutzabweisemittels; und

(e) als Rest Träger und Zusatzbestandteile.

[0019] Bevorzugter umfassen die erfindungsgemäßen Wäschewaschmittelzusammensetzungen:

(a) mindestens 0,01 Gew.-% eines kationischen Tensids der Formel



worin R C₁₂-C₁₄-Alkyl ist und X ein wasserlösliches Anion ist;

(b) mindestens 0,01 Gew.-% eines wie in der vorliegenden Erfindung definierten, wasserlöslichen oder -dispergierbaren, modifizierten Polyamin-Schmutzdispergiermittels;

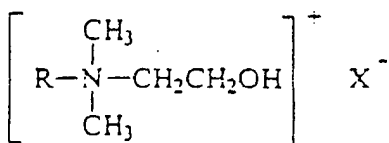
(c) mindestens 0,01 Gew.-% eines Schmutzabweisemittels;

(d) bis zu 30 Gew.-% einer Bleiche; und

(e) als Rest Träger und Zusatzbestandteile.

Kationisches Tensid

[0020] Die erfindungsgemäßen Wäschewaschmittelzusammensetzungen umfassen mindestens 0,01 Gew.-% eines kationischen Tensids der Formel



worin R C₁₂-C₁₄-Alkyl ist und X ein wasserlösliches Anion ist. X ist ein wasserlösliches Anion, welches ein geeignetes Ladungsgleichgewicht für das quaternäre Ammoniumkation vorsieht. X ist vorzugsweise Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfonat oder Sulfat, stärker bevorzugt Chlorid oder Bromid, am meisten bevorzugt ein Chloridanion.

[0021] Die R-Einheit kann eine Mischung aus C₁₂-C₁₄-Alkyleinheiten sein, oder die R-Einheit kann reine C₁₂-, C₁₃- oder C₁₄-Alkyleinheiten oder irgendwelche Mischungen hiervon umfassen. Erfindungsgemäß wird keine einzelne Alkyleinheit oder Kombination aus Alkyleinheiten bevorzugt.

[0022] Das kationische Tensid in Form eines quaternären C₁₂-C₁₄-Alkyldimethylhydroxyethylammoniums umfaßt mindestens 0,01 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,1 bis etwa 3 Gew.-% der Zusammensetzung. Das Verhältnis des kationischen Tensids in Form eines quaternären C₁₂-C₁₄-Alkyldimethylhydroxyethylammoniums zu dem modifizierten Polyamin beträgt 0,1:1 bis 10:1. Andere geeignete kationische Materialien, einschließlich Textilpflegemitteln, können mit dem erfindungsgemäßen kationischen Tensid in Form eines quaternären C₁₂-C₁₄-Alkyldimethylhydroxyethylammoniums kombiniert werden.

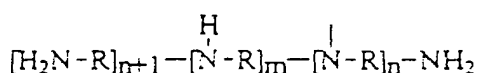
Polyamin-Dispergiermittel

[0023] Die erfindungsgemäß verwendeten Schmutzdispergiermittel sind wasserlösliche oder -dispergierbare,

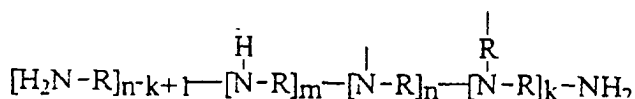
modifizierte Polyamine. Diese Polyamine umfassen Grundgerüste, die entweder linear oder cyclisch sein können. Die Polyamingrundgerüste können auch in einem größeren oder geringen Ausmaß Polyaminverzweigungsketten umfassen. Im allgemeinen sind die hier beschriebenen Polyamingrundgerüste vorzugsweise in einer solchen Weise modifiziert, daß jeder Stickstoff der Polyaminkette nachstehend im Hinblick auf eine Einheit beschrieben wird, die substituiert, quaternisiert oder oxidiert ist, oder Kombinationen hiervon.

[0024] Erfindungsgemäß ist der Begriff "Modifizierung" definiert als das Ersetzen eines Grundgerüst-NH-Wasserstoffatoms durch eine E-Einheit (Substitution), das Quaternisieren eines Grundgerüst-Stickstoffs (quaternisiert) oder das Oxidieren eines Grundgerüst-Stickstoffs zu dem N-Oxid (oxidiert). Die Begriffe "Modifizierung" und "Substitution" werden gleichbedeutend verwendet, wenn auf den Prozeß des Ersetzens eines Wasserstoffatoms, das an ein Grundgerüst-Stickstoff gebunden ist, durch eine E-Einheit verwiesen wird. Die Quaternisierung oder Oxidation kann unter gewissen Verhältnissen ohne Substitution erfolgen, aber die Substitution muß mit der Oxidation oder Quaternisierung von mindestens einem Grundgerüst-Stickstoff verbunden sein.

[0025] Die linearen oder nichtcyclischen Polyamingrundgerüste, welche die erfindungsgemäßen Baumwoll-Schmutzabweismittel umfassen, weisen die allgemeine Formel auf:

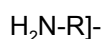


wobei die Grundgerüste vor der folgenden Modifizierung primäre, sekundäre und tertiäre Amin-Stickstoffe umfassen, die durch R-"Verbindungs"-Einheiten miteinander verbunden sind. Die cyclischen Polyamingrundgerüste, umfassend die erfindungsgemäßen Baumwoll-Schmutzabweismittel, weisen die allgemeine Formel auf:



wobei die Grundgerüste vor der folgenden Modifizierung primäre, sekundäre und tertiäre Amin-Stickstoffe umfassen, die durch R-"Verbindungs"-Einheiten miteinander verbunden sind.

[0026] Erfindungsgemäß sind primäre Amin-Stickstoffe, umfassend das Grundgerüst oder die Verzweigungskette, nach der Modifizierung definiert als V- oder Z-"End"-Einheiten. Zum Beispiel, wenn eine am Ende des Polyaminhauptgrundgerüsts oder der Verzweigungskette befindliche primäre Amingruppe der Struktur

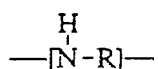


erfindungsgemäß modifiziert wird, wird sie danach als V-"End"-Einheit oder einfach als V-Einheit definiert. Jedoch können erfindungsgemäß einige oder alle der primären Amingruppen unmodifiziert den nachstehend weiter beschriebenen Beschränkungen unterworfen bleiben. Diese unmodifizierten, primären Amingruppen bleiben auf Grund ihrer Position in der Grundgerüstkette "End"-Einheiten. In ähnlicher Weise, wenn eine am Ende des Polyaminhauptgrundgerüsts befindliche primäre Amingruppe der Struktur



erfindungsgemäß modifiziert wird, wird sie danach als Z-"End"-Einheit oder einfach als Z-Einheit definiert. Diese Einheit kann unmodifiziert den nachstehend weiter beschriebenen Beschränkungen unterworfen bleiben.

[0027] In ähnlicher Weise werden sekundäre Amin-Stickstoffe, umfassend das Grundgerüst oder die Verzweigungskette, nach der Modifizierung als W-"Grundgerüst"-Einheiten definiert. Zum Beispiel, wenn eine sekundäre Amingruppe, der Hauptbestandteil der erfindungsgemäßen Grundgerüste und der Verzweigungsketten, der Struktur



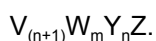
erfindungsgemäß modifiziert wird, wird sie danach als W-"Grundgerüst"-Einheit oder einfach als W-Einheit definiert. Jedoch können erfindungsgemäß einige oder alle der sekundären Amingruppen unmodifiziert bleiben. Diese unmodifizierten, sekundären Amingruppen bleiben auf Grund ihrer Position in der Grundgerüstkette "Grundgerüst"-Einheiten.

[0028] In weiterhin ähnlicher Weise werden tertiäre Amin-Stickstoffe, umfassend das Grundgerüst oder die Verzweigungskette, nach der Modifizierung weiterhin als Y-"Verzweigungs"-Einheiten bezeichnet. Zum Beispiel, wenn eine tertiäre Amingruppe, welche eine Kettenverzweigungsstelle von entweder dem Polyamingrundgerüst oder anderen Verzweigungsketten oder Ringen ist, der Struktur



erfindungsgemäß modifiziert wird, wird sie danach als Y-"Verzweigungs"-Einheit oder einfach als Y-Einheit definiert. Jedoch können erfindungsgemäß einige oder alle der tertiären Amingruppen unmodifiziert bleiben. Diese unmodifizierten tertiären Amingruppen bleiben auf Grund ihrer Position in der Grundgerüstkette "Verzweigungs"-Einheiten. Die mit den V-, W- und Y-Einheit-Stickstoffen verbundenen R-Einheiten, die dazu dienen, die Polyamin-Stickstoffe zu verbinden, werden nachstehend beschrieben.

[0029] Die endgültige modifizierte Struktur der erfindungsgemäßen Polyamine kann daher für lineare Polyamin-Baumwoll-Schmutzabweisepolymere wiedergegeben werden durch die allgemeine Formel



[0030] Vorzugsweise umfassen die erfindungsgemäßen Polyamingrundgerüste keine Ringe.

[0031] Im Fall von nichtcyclischen Polyaminen bezieht das Verhältnis des Indexes n zu dem Index m auf den relativen Grad der Verzweigung. Ein erfindungsgemäßes völlig unverzweigtes, lineares, modifiziertes Polyamin weist die Formel auf

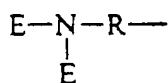


d.h. n ist gleich 0. Je größer der Wert von n ist (je geringer das Verhältnis von m zu n ist), desto größer ist der Grad der Verzweigung in dem Molekül. Der Wert für m liegt im Bereich von einem Minimalwert von 4 bis 400, jedoch werden größere Werte von m, insbesondere wenn der Wert des Indexes n sehr klein oder beinahe 0 ist, ebenfalls bevorzugt.

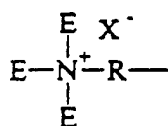
[0032] Jedes Polyamin-Stickstoff, ob primär, sekundär oder tertiär, wird nach der erfindungsgemäßen Modifizierung weiterhin als ein Mitglied einer von drei allgemeinen Klassen definiert: einfach substituiert, quaternisiert oder oxidiert. Diejenigen Polyamin-Stickstoffeinheiten, die unmodifiziert sind, werden in V-, W-, Y- oder Z-Einheiten eingeteilt, abhängig davon, ob sie primäre, sekundäre oder tertiäre Stickstoffe sind. D.h. erfindungsgemäß sind unmodifizierte, primäre Amin-Stickstoffe V- oder Z-Einheiten, sind unmodifizierte, sekundäre Amin-Stickstoffe W-Einheiten und sind unmodifizierte, tertiäre Amin-Stickstoffe Y-Einheiten.

[0033] Modifizierte, primäre Amingruppen sind als V-"End"-Einheiten definiert, welche eine von drei Formen aufweisen:

a) einfach substituierte Einheiten der Struktur:

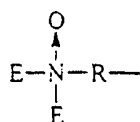


b) quaternisierte Einheiten der Struktur:



worin X ein geeignetes Gegenion ist, welches einen Ladungsausgleich vorsieht; und

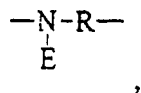
c) oxidierte Einheiten der Struktur:



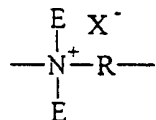
[0034] Modifizierte, sekundäre Amingruppen sind als W-"Grundgerüst"-Einheiten definiert, welche eine von

drei Formen aufweisen:

a) einfach substituierte Einheiten der Struktur:

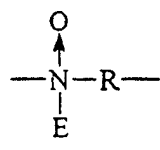


b) quaternisierte Einheiten der Struktur:



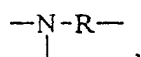
worin X ein geeignetes Gegenion ist, welches einen Ladungsausgleich vorsieht; und

c) oxidierte Einheiten der Struktur:

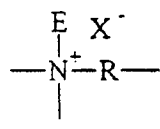


[0035] Modifizierte, tertiäre Amingruppen sind als Y-"Verzweigungs"-Einheiten definiert, welche eine von drei Formen aufweisen:

a) unmodifizierte Einheiten der Struktur:

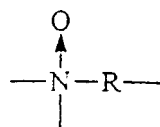


b) quaternisierte Einheiten der Struktur:



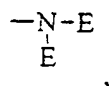
worin X ein geeignetes Gegenion ist, welches einen Ladungsausgleich vorsieht; und

c) oxidierte Einheiten der Struktur:

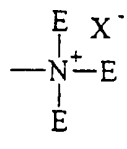


[0036] Bestimmte modifizierte, primäre Amingruppen sind als Z-"End"-Einheiten definiert, welche eine von drei Formen aufweisen:

a) einfach substituierte Einheiten der Struktur:

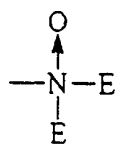


b) quaternisierte Einheiten der Struktur:



worin X ein geeignetes Gegenion ist, welches einen Ladungsausgleich vorsieht; und

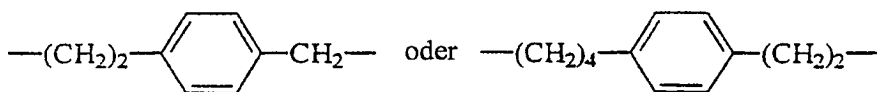
c) oxidierte Einheiten der Struktur:



[0037] Wenn irgendeine Position an einem Stickstoff unsubstituiert oder unmodifiziert ist, ist selbstverständlich, daß E durch Wasserstoff substituiert wird. Zum Beispiel ist eine primäre Amineinheit, umfassend eine E-Einheit in Form einer Hydroxyethyleinheit, eine V-Einheit der Formel $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)\text{HN-}$.

[0038] Erfindungsgemäß gibt es zwei Arten von Kettenabbrucheinheiten, die V- und Z-Einheiten. Die Z-"End"-Einheiten leiten sich von einer endständigen, primären Aminogruppe der Struktur -NH_2 ab. Erfindungsgemäße nichtcyclische Polyaminingrundgerüste umfassen nur eine Z-Einheit, während cyclische Polyamine keine Z-Einheiten umfassen können. Die Z-"End"-Einheit kann durch irgendeine der nachstehend weiter beschriebenen E-Einheiten substituiert werden, außer wenn die Z-Einheit unter Bildung eines N-Oxids modifiziert wird. In dem Fall, wo das Z-Einheit-Stickstoff zu einem N-Oxid oxidiert wird, muß der Stickstoff modifiziert sein und kann daher kein Wasserstoff sein.

[0039] Die erfindungsgemäß verwendeten Polyamine umfassen Grundgerüst-R-"Verbindungs"-Einheiten, die dazu dienen, die Stickstoffatome des Grundgerüsts zu verbinden. R-Einheiten umfassen Einheiten, die erfindungsgemäß als "Hydrocarbyl"-R-Einheiten und "Oxy"-R-Einheiten bezeichnet werden. Die "Hydrocarbyl"-R-Einheiten sind $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkylen, $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ -Alkenylen, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Hydroxyalkylen, wobei die Hydroxylgruppe jede Position an der Kette der R-Einheit, außer den Kohlenstoffatomen, die direkt mit den Stickstoff des Polyaminingrundgerüsts verbunden sind, einnehmen kann; $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ -Dihydroxyalkylen, wobei die Hydroxylgruppen zwei beliebige der Kohlenstoffatome der Kette der R-Einheit, außer solchen Kohlenstoffatomen, die direkt mit den Stickstoff des Polyaminingrundgerüsts verbunden sind, einnehmen können; und $\text{C}_8\text{-C}_{12}$ -Dialkylarylen, welches erfindungsgemäß Aryleneinheiten mit zwei Alkyl-Substituentengruppen als Teil der Verbindungskette darstellt, zum Beispiel eine Dialkylaryleneinheit der Formel



obwohl die Einheit nicht 1,4-substituiert sein muß, aber auch 1,2- oder 1,3-substituiertes $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkylen, vorzugsweise Ethylen, 1,2-Propylen, und Mischungen hiervon, stärker bevorzugt Ethylen, sein kann. Die "Oxy"-R-Einheiten umfassen $\text{-(R}^1\text{O)}_x\text{R}^5(\text{OR}^1)_x\text{-}$, $\text{-(CH}_2\text{CH(OR}^2\text{)CH}_2\text{O)}_z\text{(R}^1\text{O)}_y\text{R}^1\text{(OCH}_2\text{CH(OR}^2\text{)CH}_2\text{)}_w\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{CH(OR}^2\text{)CH}_2\text{-}$, $\text{-(R}^1\text{O)}_x\text{R}^1\text{-}$, und Mischungen hiervon. Bevorzugte R-Einheiten sind $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkylen, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Hydroxyalkylen, $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ -Dihydroxyalkylen, $\text{C}_8\text{-C}_{12}$ -Dialkylarylen, $\text{-(R}^1\text{O)}_x\text{R}^1\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{CH(OR}^2\text{)CH}_2\text{-}$, $\text{-(CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{O)}_z\text{(R}^1\text{O)}_y\text{R}^1\text{(OCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{)}_w\text{-}$ und $\text{-(R}^1\text{O)}_x\text{R}^5(\text{OR}^1)_x\text{-}$; stärker bevorzugte R-Einheiten sind $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkylen, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Hydroxyalkylen, $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ -Dihydroxyalkylen, $\text{-(R}^1\text{O)}_x\text{R}^1\text{-}$, $\text{-(R}^1\text{O)}_x\text{R}^5(\text{OR}^1)_x\text{-}$, $\text{-(CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{O)}_z\text{(R}^1\text{O)}_y\text{R}^1\text{(OCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{)}_w\text{-}$, und Mischungen hiervon; noch stärker bevorzugte R-Einheiten sind $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkylen, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Hydroxyalkylen, und Mischungen hiervon; am meisten bevorzugt wird $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkylen. Die erfindungsgemäß am meisten bevorzugten Grundgerüste umfassen mindestens 50% R-Einheiten, die Ethylen sind.

[0040] R^1 -Einheiten sind $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkylen, und Mischungen hiervon, vorzugsweise Ethylen. R^2 ist Wasserstoff und $(\text{R}^1\text{O)}_xB\text{-}$, vorzugsweise Wasserstoff.

[0041] R^3 ist $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ -Arylalkylen, $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ -Alkyl-substituiertes Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -Aryl, und Mischungen hiervon, vorzugsweise $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl oder $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ -Arylalkylen, stärker bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, am meisten bevorzugt Methyl. R^3 -Einheiten sind Teil der nachstehend beschriebenen E-Einheiten.

[0042] R^4 ist $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylen, $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ -Alkenylen, $\text{C}_8\text{-C}_{12}$ -Arylalkylen oder $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Arylen, vorzugsweise $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkylen oder $\text{C}_8\text{-C}_{12}$ -Arylalkylen, stärker bevorzugt $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkylen, am meisten bevorzugt Ethylen oder Butylen.

[0043] R^5 ist $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylen, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Hydroxyalkylen, $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ -Dihydroxyalkylen, $\text{C}_8\text{-C}_{12}$ -Dialkylarylen, -C(O)- , $\text{-C(O)NHR}^6\text{NHC(O)-}$, $\text{-C(O)(R}^4\text{)C(O)-}$, $\text{-R}^1(\text{OR}^1)\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{O(R}^1\text{O)}_y\text{R}^1\text{OCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{-}$, $\text{-C(O)(R}^4\text{)C(O)-}$ oder $\text{-CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{-}$; R^5 ist vorzugsweise Ethylen, -C(O)- , $\text{-C(O)NHR}^6\text{NHC(O)-}$, $\text{-R}^1(\text{OR}^1)\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{O(R}^1\text{O)}_y\text{R}^1\text{OCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{-}$, stärker bevorzugt $\text{-CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{-}$.

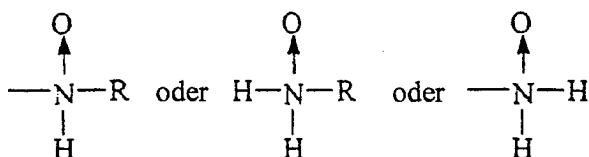
[0044] R^6 ist C_2 - C_{12} -Alkylen oder C_6 - C_{12} -Arylen.

[0045] Die bevorzugten "Oxy"-R-Einheiten werden weiterhin im Hinblick auf die R^1 -, R^2 - und R^5 -Einheiten definiert. Bevorzugte "Oxy"-R-Einheiten umfassen die bevorzugten R^1 -, R^2 - und R^5 -Einheiten. Die bevorzugten, erfindungsgemäß verwendeten Baumwoll-Schmutzabweismittel umfassen mindestens 50% R^1 -Einheiten, die Ethylen sind. Bevorzugte R^1 -, R^2 - und R^5 -Einheiten werden in der folgenden Weise mit den "Oxy"-R-Einheiten kombiniert, um die bevorzugten "Oxy"-R-Einheiten zu erhalten.

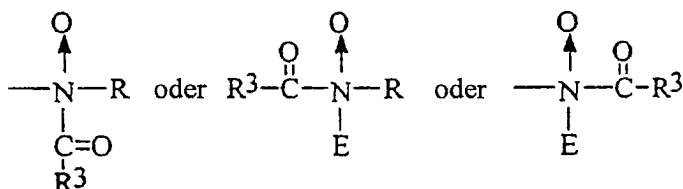
- Die Substitution starker bevorzugter R^5 zu $-(CH_2CH_2O)_xR^5(OCH_2CH_2)_x$ ergibt $-(CH_2CH_2O)_xCH_2CHOHCH_2(OCH_2CH_2)_x$.
- Die Substitution bevorzugter R^1 und R^2 zu $-(CH_2CH(OR^2)CH_2O)_z(R^1O)_yR^1O(CH_2CH(OR^2)CH_2)_w$ ergibt $-(CH_2CH(OH)CH_2O)_z(CH_2CH_2O)_yCH_2CH_2O(CH_2CH(OH)CH_2)_w$.
- Die Substitution bevorzugter R^2 zu $-CH_2CH(OR^2)CH_2$ ergibt $-CH_2CH(OH)CH_2$.

[0046] E-Einheiten sind gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, C_1 - C_{22} -Alkyl, C_3 - C_{22} -Alkenyl, C_7 - C_{22} -Arylalkyl, C_2 - C_{22} -Hydroxyalkyl, $-(CH_2)_pCO_2M$, $-(CH_2)_qSO_3M$, $-CH(CH_2CO_2M)CO_2M$, $-(CH_2)_pPO_3M$, $-(R^1O)_mB$ und $-C(O)R^3$, vorzugsweise Wasserstoff, C_2 - C_{22} -Hydroxyalkylen, Benzyl, C_1 - C_{22} -Alkylen, $-(R^1O)_mB$, $-C(O)R^3$, $-(CH_2)_pCO_2M$, $-(CH_2)_qSO_3M$ und $-CH(CH_2CO_2M)CO_2M$, stärker bevorzugt C_1 - C_{22} -Alkylen, $-(R^1O)_xB$, $-C(O)R^3$, $-(CH_2)_pCO_2M$, $-(CH_2)_qSO_3M$ und $-CH(CH_2CO_2M)CO_2M$, am meisten bevorzugt C_1 - C_{22} -Alkylen, $-(R^1O)_xB$ und $-C(O)R^3$. Falls keine Modifizierung oder Substitution an einem Stickstoff durchgeführt wird, dann verbleibt das Wasserstoffatom als die Einheit, welche E wiedergibt.

[0047] E-Einheiten umfassen kein Wasserstoffatom, wenn die V-, W- oder Z-Einheiten oxidiert sind, d.h. die Stickstoffe N-Oxide sind. Zum Beispiel umfassen die Grundgerüstkette oder Verzweigungskette keine Einheiten mit der folgenden Struktur:



[0048] Außerdem umfassen die E-Einheiten keine Carbonylgruppen, die direkt an ein Stickstoffatom gebunden sind, wenn die V-, W- oder Z-Einheiten oxidiert sind, d.h. die Stickstoffe N-Oxide sind. Erfindungsgemäß ist die E-Einheit $-C(O)R^3$ nicht an ein N-Oxid-modifiziertes Stickstoff gebunden, d.h. es gibt keine N-Oxidamide der Struktur



oder Kombinationen hiervon.

[0049] B ist Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, $-(CH_2)_qSO_3M$, $-(CH_2)_pCO_2M$, $-(CH_2)_q(CHSO_3M)CH_2SO_3M$, $-(CH_2)_q(CHSO_2M)CH_2SO_3M$, $-(CH_2)_pPO_3M$ oder $-PO_3M$, vorzugsweise Wasserstoff, $-(CH_2)_qSO_3M$, $-(CH_2)_q(CHSO_3M)CH_2SO_3M$ oder $-(CH_2)_q(CHSO_2M)CH_2SO_3M$, stärker bevorzugt Wasserstoff oder $-(CH_2)_qSO_3M$.

[0050] M ist Wasserstoff oder ein wasserlösliches Kation in ausreichender Menge, um dem Ladungsgleichgewicht zu genügen. Zum Beispiel genügt ein Natriumkation in gleicher Weise $-(CH_2)_pCO_2M$ und $-(CH_2)_qSO_3M$, wodurch $-(CH_2)_pCO_2Na$ - und $-(CH_2)_qSO_3Na$ -Einheiten erhalten werden. Mehr als ein monovalentes Kation (Natrium, Kalium etc.) kann kombiniert werden, um dem erforderlichen chemischen Ladungsgleichgewicht zu genügen. Jedoch kann die Ladung von mehr als einer anionischen Gruppe durch ein divalentes Kation ausgeglichen werden, oder mehr als ein monovalentes Kation kann erforderlich sein, um die Ladungsanforderungen eines polyanionischen Rests zu genügen. Zum Beispiel weist eine mit Natriumatomen substituierte $-(CH_2)_pPO_3M$ -Gruppe die Formel $-(CH_2)_pPO_3Na_3$ auf. Divalente Kationen, wie Calcium (Ca^{2+}) oder Magnesium (Mg^{2+}), können durch andere geeignete monovalente, wasserlösliche Kationen substituiert oder damit kombiniert werden. Bevorzugte Kationen sind Natrium und Kalium, stärker bevorzugt wird Natrium.

[0051] X ist ein wasserlösliches Anion, wie Chlor (Cl^-), Brom (Br^-) und Iod (I^-), oder X kann irgendein negativ geladener Rest sein, wie Sulfat (SO_4^{2-}) und Methosulfat (CH_3SO_3^-).

[0052] Die Formelindizes weisen die folgenden Werte auf: p hat den Wert 1 bis 6, q hat den Wert 0 bis 6; r hat den Wert 0 oder 1; w hat den Wert 0 oder 1, x hat den Wert 1 bis 100; y hat den Wert 0 bis 100; z hat den Wert 0 oder 1; k ist kleiner als oder gleich dem Wert von n; m hat den Wert 4 bis 400, n hat den Wert 0 bis etwa 200; vorzugsweise hat $m + n$ einen Wert von mindestens 5.

[0053] Die bevorzugten erfindungsgemäß verwendeten Baumwoll-Schmutzabweisemittel umfassen Polyaminingrundgerüste, worin weniger als etwa 50% der R-Gruppen "Oxy"-R-Einheiten, vorzugsweise weniger als 20% und stärker bevorzugt weniger als 5% umfassen; am meisten bevorzugt umfassen die R-Einheiten keine "Oxy"-R-Einheiten.

[0054] Die am meisten bevorzugten Baumwoll-Schmutzabweisemittel, welche keine "Oxy"-R-Einheiten umfassen, umfassen Polyaminingrundgerüste, worin weniger als 50% der R-Gruppen nicht mehr als 3 Kohlenstoffatome umfassen. Zum Beispiel umfassen Ethylen, 1,2-Propylen und 1,3-Propylen 3 oder weniger Kohlenstoffatome und sind die bevorzugten "Hydrocarbyl"-R-Einheiten. D.h. wenn die Grundgerüst-R-Einheiten C_2 - C_{12} -Alkylen sind, wird C_2 - C_3 -Alkylen bevorzugt und wird Ethylen am meisten bevorzugt.

[0055] Die erfindungsgemäß verwendeten Baumwoll-Schmutzabweisemittel umfassen modifizierte, homogene und nichthomogene Polyaminingrundgerüste, worin 100% oder weniger der -NH-Einheiten modifiziert sind. Erfindungsgemäß ist der Begriff "homogenes Polyaminingrundgerüst" definiert als ein Polyaminingrundgerüst mit R-Einheiten, die gleich sind (d.h. alle Ethylen). Jedoch schließt diese Gleichheitsdefinition keine Polyamine aus, die andere fremde Einheiten, umfassend das Polyaminingrundgerüst, umfassen, welches infolge eines Artefakts des ausgewählten Verfahrens der chemischen Synthese vorhanden sind. Zum Beispiel ist dem Fachmann bekannt, daß Ethanolamin als ein "Starter" bei der Synthese von Polyethylenimininen verwendet werden kann, deshalb würde eine Probe eines Polyethylenimins, das eine Hydroxyethylgruppe umfaßt, welche von dem Polymerisierungs-"Starter" herrührt, so betrachtet werden, als ob sie erfindungsgemäß ein homogenes Polyaminingrundgerüst umfaßt. Ein Polyaminingrundgerüst, umfassend durchgehend Ethylen-R-Einheiten, worin keine Verzweigungs-Y-Einheiten vorhanden sind, ist ein homogenes Grundgerüst. Ein Polyaminingrundgerüst, umfassend durchgehend Ethylen-R-Einheiten, ist ein homogenes Grundgerüst, ungeachtet des Grads der Verzweigung oder der Anzahl der vorhandenen cyclischen Verzweigungen.

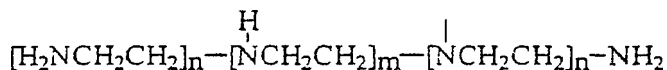
[0056] Erfindungsgemäß bezieht sich der Begriff "nichthomogenes Polymergrundgerüst" auf Polyaminingrundgerüste, die aus verschiedenen R-Einheit-Längen und R-Einheit-Arten zusammengesetzt sind. Zum Beispiel umfaßt ein nichthomogenes Grundgerüst R-Einheiten, die eine Mischung aus Ethylen- und 1,2-Propyleneinheiten sind. Erfindungsgemäß ist eine Mischung aus "Hydrocarbyl"- und "Oxy"-R-Einheiten nicht notwendig, um ein nichthomogenes Grundgerüst bereitzustellen. Die geeignete Manipulation dieser "R-Einheit-Kettenlängen" sieht für den Hersteller die Möglichkeit vor, die Löslichkeit und Gewebesubstantivität der erfindungsgemäßen Baumwoll-Schmutzabweisemittel zu modifizieren.

[0057] Es müssen nicht alle Grundgerüst-Amin-Stickstoffe in der gleichen Weise modifiziert sein, wobei die Wahl der Modifizierung den besonderen Bedürfnissen des Herstellers überlassen ist. Der Grad der Ethoxylierung wird ebenfalls durch die spezifischen Anforderungen des Herstellers bestimmt.

[0058] Die bevorzugten Polyamine, die das Grundgerüst der erfindungsgemäßen Verbindungen umfassen, sind im allgemeinen Polyalkylenamine (PAA's), Polyalkylenimine (PAI's), vorzugsweise Polyethylenamine (PEA's), Polyethylenimine (PEI's), oder PEA's oder PEI's, welche durch Gruppen verbunden sind, die längere R-Einheiten als die Stamm-PAA's-, -PAI's, -PEA's oder PEI's aufweisen. Ein häufiges Polyalkylenamin (PAA) ist Tetrabutylpentamin. PEA's werden aus Umsetzungen unter Beteiligung von Ammoniak und Ethylendichlorid, gefolgt von einer fraktionellen Destillation, erhalten. Die häufig erhaltenen PEA's sind Triethylentetramin (TETA) und Tetraethylenpentamin (TEPA). Oberhalb der Pentamine, d.h. die Hexamine, Heptamine, Octamine und mögliche Nonamine, scheint die cogenerisch abgeleitete Mischung durch Destillation nicht auf-trennbar zu sein und kann andere Materialien, wie cyclische Amine und besonders Piperazine, einschließen. Es können auch cyclische Amine mit Seitenketten vorhanden sein, worin Stickstoffatome vorkommen. Vgl. US-Patent 2,792,372, Dickinson, erteilt am 14. Mai 1957, welches die Herstellung von PEA's beschreibt.

[0059] Bevorzugte Aminpolymer-Grundgerüste umfassen R-Einheiten, die C_2 -Alkylen (Ethylen)-Einheiten sind, auch bekannt als Polyethylenimine (PEI's). Bevorzugte PEI's weisen mindestens eine mittlere Verzweigung auf, d.h. das Verhältnis von m zu n beträgt weniger als 4:1; jedoch werden PEI's mit einem Verhältnis von

m zu n von etwa 2:1 am meisten bevorzugt. Bevorzugte Grundgerüste weisen vor der Modifizierung die allgemeine Formel auf:



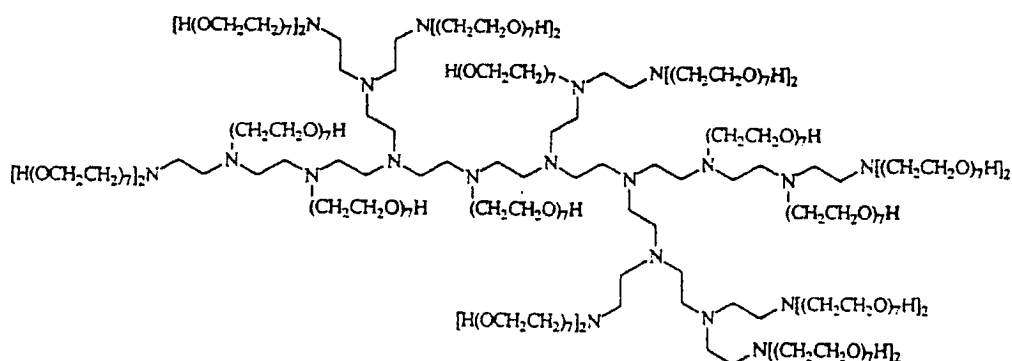
worin m und n die gleiche Bedeutung wie oben definiert haben. Bevorzugte PEI's weisen vor der Modifizierung ein Molekulargewicht von mehr als 200 Daltons auf.

[0060] Die relative Anteile an primären, sekundären und tertiären Amineinheiten in dem Polyamingrundgerüst, insbesondere im Fall von PEI's, variieren in Abhängigkeit von Art und Weise der Herstellung. Jedes Wasserstoffatom, das an jedes Stickstoffatom der Polyamingrundgerüstkette gebunden ist, stellt eine mögliche Stelle für eine anschließende Substitution, Quaternisierung oder Oxidation dar.

[0061] Diese Polyamine können zum Beispiel durch Polymerisierung von Ethylenimin in Gegenwart eines Katalysators, wie Kohlenstoffdioxid, Natriumbisulfit, Schwefelsäure, Wasserstoffperoxid, Salzsäure, Essigsäure etc., hergestellt werden. Spezifische Verfahren zur Herstellung dieser Polyamingrundgerüste sind in US-Patent 2,182,306, Ulrich et al., erteilt am 5. Dezember 1939; US-Patent 3,033,746, Mayle et al., erteilt am 8. Mai 1962; US-Patent 2,208,095, Esselmann et al., erteilt am 16. Juli 1940; US-Patent 2,806,839, Crowther, erteilt am 17. September 1957; und US-Patent 2,553,696, Wilson, erteilt am 21. Mai 1951, offenbart.

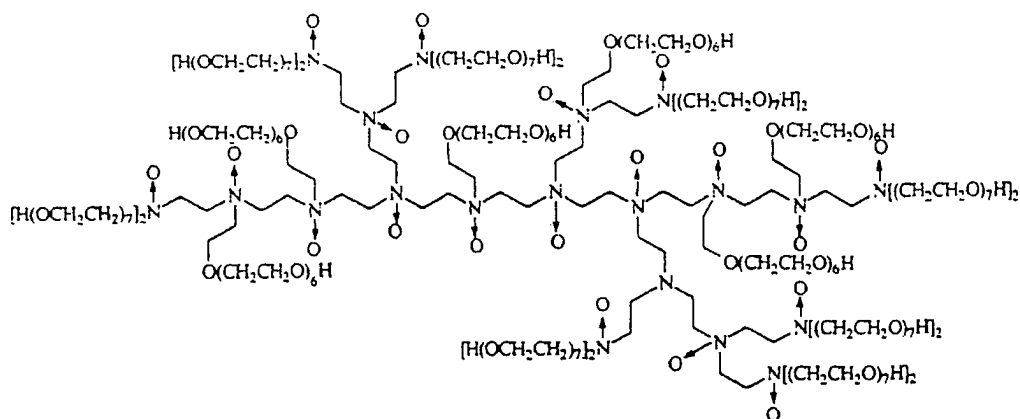
[0062] Beispiele von modifizierten Baumwoll-Schmutzabweisemitteln, umfassend PEI's, sind in den Formeln I-IV veranschaulicht; und wobei die Polymeren der Formeln III und IV bei der Erfindung verwendet werden können.

[0063] Formel I veranschaulicht ein Baumwoll-Schmutzabweisepolymer, umfassend ein PEI-Grundgerüst, worin alle substituierbaren Stickstoffe durch das Ersetzen von Wasserstoff durch die Polyoxyalkyleneinheit $-(CH_2CH_2O)_7H$ modifiziert sind, der Formel



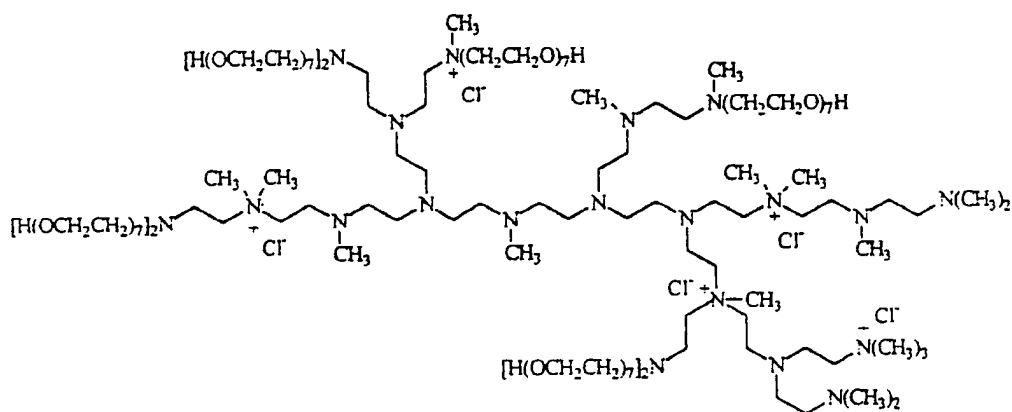
Formel I

[0064] Formel II veranschaulicht ein Baumwoll-Schmutzabweisepolymer, umfassend ein PEI-Grundgerüst, worin alle substituierbaren, primären Amin-Stickstoffe durch das Ersetzen von Wasserstoff durch die Polyoxyalkyleneinheit $-(CH_2CH_2O)_7H$ modifiziert sind, wobei das Molekül dann durch die nachfolgende Oxidation aller oxidierbaren, primären und sekundären Stickstoffe zu N-Oxiden modifiziert wird, wobei das Baumwoll-Schmutzabweisemittel die Formel aufweist



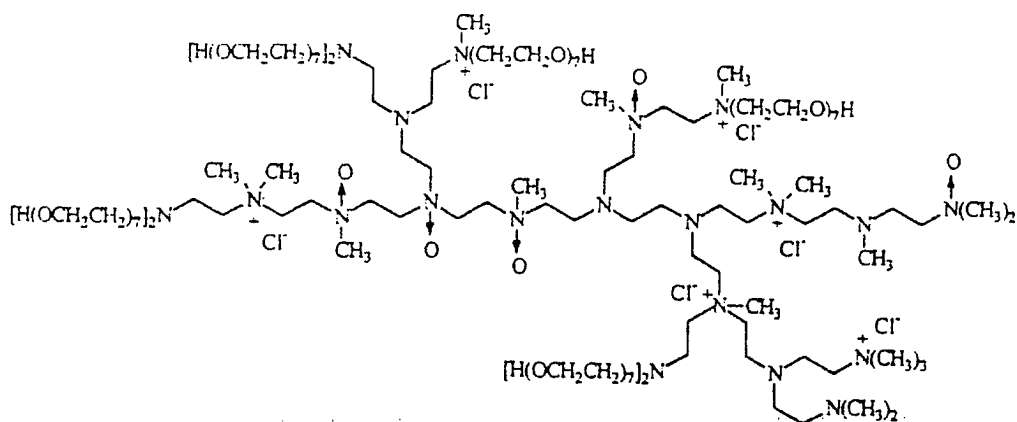
Formel II

[0065] Formel III veranschaulicht ein Baumwoll-Schmutzabweisepolymer, umfassend ein PEI-Grundgerüst, worin alle Grundgerüst-Wasserstoffatome substituiert sind und einige Grundgerüst-Amineinheiten quaternisiert sind. Die Substituenten sind Polyoxyalkyleneinheiten, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}$, oder Methylgruppen. Das modifizierte PEI-Baumwoll-Schmutzabweisepolymer weist die Formel auf



Formel III

[0066] Formel IV veranschaulicht ein Baumwoll-Schmutzabweisepolymer, umfassend ein PEI-Grundgerüst, worin die Grundgerüst-Stickstoffe durch Substitution (d.h. durch $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}$ oder Methyl) modifiziert, quaternisiert oder zu N-Oxiden oxidiert sind, oder Kombinationen hiervon. Das so erhaltene Baumwoll-Schmutzabweisepolymer weist die Formel auf



Formel IV

[0067] In den obigen Beispielen umfassen nicht alle Stickstoffatome einer Einheitenklasse die gleiche Modifizierung. Die vorliegende Erfindung gestattet dem Hersteller, einen Teil der sekundären Amin-Stickstoffe zu ethoxylieren, während andere sekundäre Amin-Stickstoffe zu N-Oxiden oxidiert werden. Dies gilt auch für die

primären Amin-Stickstoffe insofern, als der Hersteller sich dafür entscheiden kann, alle oder einen Teil der primären Amin-Stickstoffe mit einem oder mehreren Substituenten vor der Oxidation oder Quaternisierung zu modifizieren. Jede mögliche Kombination von E-Gruppen kann an den primären und sekundären Amin-Stickstoffen, bis auf die oben beschriebenen Einschränkungen, substituiert werden.

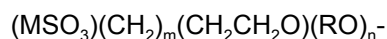
Bevorzugtes Schmutzabweisemittel

[0068] Zusätzlich zu dem Polyamin-Dispergiermittel werden geeignete Schmutzabweisemittel vorzugsweise mit dem kationischen Tensid kombiniert. Das erfindungsgemäß bevorzugte Schmutzabweisepolymer wird nachstehend beschrieben.

[0069] Das bevorzugte erfindungsgemäß zu verwendende Nichtbaumwoll-Schmutzabweisemittel umfaßt:

A) mindestens 10 Gew.-% eines im wesentlichen linearen, sulfonierten, Polyethoxy/Propoxy-endverkappeten Esters mit einem Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 8.000; wobei der Ester, auf Molbasis, im wesentlichen besteht aus:

i) 1 bis 2 Mol sulfonierten Polyethoxy/Propoxy-Endverkappungseinheiten der Formel:



worin M ein salzbildendes Kation ist, wie Natrium oder Tetraalkylammonium, m 0 oder 1 ist, R Ethylen, Propylen und Mischungen hiervon ist; und n 0 bis 2 ist; und Mischungen hiervon;

ii) 0,5 bis 66 Mol Einheiten, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus:

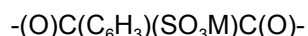
a) Oxyethylenoxyeinheiten;

b) einer Mischung aus Oxyethylenoxy- und Oxy-1,2-propylenoxyeinheiten, wobei die Oxyethylenoxyeinheiten in einem Molverhältnis von Oxyethylenoxy zu Oxy-1,2-propylenoxy im Bereich von 0,5:1 bis 10:1 vorliegen; und

c) eine Mischung aus a) oder b) mit Poly(oxyethylen)oxyeinheiten mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 4; mit der Maßgabe, daß, wenn die Poly(oxyethylen)oxyeinheiten einen Polymerisationsgrad von 2 haben, das Molverhältnis von Poly(oxyethylen)oxyeinheiten zu den gesamten Gruppe ii)-Einheiten im Bereich von 0:1 bis 0,33:1 liegt; und wenn die Poly(oxyethylen)oxyeinheiten einen Polymerisationsgrad von 3 haben, das Molverhältnis von Poly(oxyethylen)oxyeinheiten zu den gesamten Gruppe ii)-Einheiten im Bereich von 0:1 bis 0,22:1 liegt; und wenn die Poly(oxyethylen)oxyeinheiten einen Polymerisationsgrad von gleich 4 aufweisen, das Molverhältnis von Poly(oxyethylen)oxyeinheiten zu den gesamten Gruppe ii)-Einheiten im Bereich von 0:1 bis 0,14:1 liegt;

iii) 1,5 bis etwa 40 Mol Terephthaloyleinheiten; und

iv) 0 bis 26 Mol 5-Sulphthaloyleinheiten der Formel:



worin M ein salzbildendes Kation ist; und

B) 0,5 bis 20 Gew.-% des Esters eines oder mehrerer der Kristallisation reduzierender Stabilisatoren.

[0070] Erfindungsgemäß verwendbare Stabilisatoren sollten wasserlöslich oder wasserdispergierbar sein. Die Stabilisierungsmittel, die erfindungsgemäß verwendbar sind, schließen Hydrotrope vom Sulfonat-Typ, lineare oder verzweigte Alkylbenzolsulfonate, Paraffinsulfonate und andere thermisch stabile Alkylsulfonatvariationen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ein. Bevorzugte Mittel schließen Natriumdodecylbenzolsulfonat, Natriumcumolsulfonat, Natriumtoluolsulfonat, Natriumxyloisulfonat und Mischungen hiervon ein. Wenn höhere Anteile der Stabilisatoren verwendet werden, werden Mischungen aus Hydrotropen und/oder anderen Stabilisatoren gegenüber reinen Komponenten bevorzugt, um die vollständige Integration in das Oligomer zu gewährleisten und die Möglichkeit einer Kristallisation des Stabilisators zu verringern.

[0071] Im allgemeinen sollte der Anteil solcher Mittel so gering wie möglich gehalten werden, während der primäre Vorteil vorgesehen wird, d.h. die Verringerung des Ausmaßes der Kristallisation, welche das Schmutzabweisemittel während der Herstellung, Lagerung und beim Einbringen in die Waschlauge durchmacht, wobei die Zusammensetzung 0,5 bis 20% Stabilisator umfassen kann. Besonders bevorzugt umfassen die Esterzusammensetzungen eine ausreichende Menge, um die Kristallisation des Oligomers während der Herstellung und beim Einbringen in die Waschlauge zu verringern, d.h. mindestens 3 Gew.-%.

[0072] Das oben beschriebene Schmutzabweisemittel ist in US-5,415,807, Gosselink et al., erteilt am 16. Mai 1995, beschrieben.

[0073] Die vorliegenden Zusammensetzungen können wahlweise ein oder mehrere andere Waschmittelzusatzmaterialien oder andere Materialien zur Unterstützung oder Verbesserung der Reinigungsleistungsfähigkeit, zur Behandlung des zu reinigenden Substrats oder zur Modifizierung der Ästhetik der Waschmittelzusammensetzung (z.B. Parfüme, Färbemittel, Farbstoffe etc.) einschließen. Die Folgenden sind veranschaulichende Beispiele solcher Zusatzmaterialien.

Waschtenside

[0074] Nichtbegrenzende Beispiele von hier verwendbaren Tensiden, typischerweise in Anteilen von 1 bis 55 Gew.-%, schließen die herkömmlichen C_{11} - C_{18} -Alkylbenzolsulfonate ("LAS") und primäre, verzweigt-kettige und statistische C_{10} - C_{20} -Alkylsulfate ("AS"), die sekundären C_{10} - C_{18} -(2,3)-Alkylsulfate der Formel $CH_3(CH_2)_x(CHOSO_3^-M^+)CH_3$ und $CH_3(CH_2)_y(CHOSO_3^-M^+)CH_2CH_3$, worin x und (y + 1) ganze Zahlen von mindestens 7, vorzugsweise mindestens 9, sind, und M ein wassersolubilisierbares Kation ist, insbesondere Natrium; ungesättigte Sulfate, wie Oleylsulfat, die C_{10} - C_{18} -Alkylalkoxysulfate ("AE_xS"; insbesondere EO 1-7-Ethoxysulfate), C_{10} - C_{18} -Alkylalkoxycarboxylate (insbesondere die EO 1-5-Ethoxycarboxylate), die C_{10} - C_{18} -Glycerinether, die C_{10} - C_{18} -Alkylpolyglykoside und deren entsprechenden sulfatierten Polyglykoside, und alphasulfonierte C_{12} - C_{18} -Fettsäureester ein. Gegebenenfalls können die herkömmlichen nichtionischen und amphoteren Tenside, wie die C_{12} - C_{18} -Alkylethoxylate ("AE"), einschließlich der sogenannten Alkylethoxylate mit enger Verteilung, und C_6 - C_{12} -Alkylphenolalkoxylate (insbesondere Ethoxylate und gemischtes Ethoxy/Propoxy), C_{12} - C_{18} -Betaine und Sulfobetaine ("Sultaine"), C_{10} - C_{18} -Aminoxide und ähnliche, in den gesamten Zusammensetzungen ebenfalls eingeschlossen sein. Die C_{10} - C_{18} -N-Alkylpolyhydroxyfettsäureamide können ebenfalls verwendet werden. Vgl. WO 92/06154. Andere von Zuckern abgeleitete Tenside schließen die N-Alkoxypolyhydroxyfettsäureamide, wie C_{10} - C_{18} -N-(3-Methoxypropyl)glucamid, ein. Die N-Propyl- bis N-Hexyl- C_{12} - C_{18} -glucamide können für eine geringe Schaumbildung verwendet werden. Herkömmliche C_{10} - C_{20} -Seifen können ebenfalls verwendet werden. Falls eine starke Schaumbildung erwünscht ist, können die verzweigt-kettigen C_{10} - C_{16} -Seifen verwendet werden. Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden sind besonders nützlich. Andere herkömmliche verwendbare Tenside sind in Standardtexten aufgeführt.

Andere Bestandteile

[0075] Eine große Vielzahl von anderen in Waschmittelzusammensetzungen verwendbarer Bestandteilen kann in den vorliegenden Zusammensetzungen eingeschlossen sein, einschließlich anderen wirksamen Bestandteilen, Trägern, Hydrotropen, Verarbeitungshilfsmitteln, Farbstoffen oder Pigmenten, Lösungsmitteln für flüssige Zubereitungen, festen Füllstoffen für Zusammensetzungen in Stückform etc. Falls eine starke Schaumbildung erwünscht ist, können Schaumverstärker, wie die C_{10} - C_{16} -Alkanolamide, in die Zusammensetzungen eingebracht werden, typischerweise in Anteilen von 1 bis 10%. Die C_{10} - C_{14} -Monoethanol- und -Diethanolamide veranschaulichen eine typische Klasse solcher Schaumverstärker. Die Verwendung solcher Schaumverstärker zusammen mit stark schäumenden Zusatztensiden, wie die oben erwähnten Aminoxide, Betaine und Sultaine, ist ebenfalls vorteilhaft. Gegebenenfalls können lösliche Magnesiumsalze, wie $MgCl_2$, $MgSO_4$ und ähnliche, in Anteilen von typischerweise 0,1 bis 2% zugegeben werden, um zusätzlichen Schaum vorzusehen und die Fettentfernungsleistungsfähigkeit zu erhöhen.

[0076] Verschiedene in den vorliegenden Zusammensetzungen verwendete Waschmittelbestandteile können wahlweise durch Absorption der Bestandteile an ein poröses, hydrophobes Substrat, dann Überziehen des Substrats mit einem hydrophoben Überzug, weiterhin stabilisiert werden. Vorzugsweise wird der Waschmittelbestandteil mit einem Tensid vermischt, bevor er in das poröse Substrat aufgenommen wird. Bei der Anwendung wird der Waschmittelbestandteil aus dem Substrat in die wäßrige Waschlauge freigesetzt, wo er seine vorgesehene Reinigungsfunktion erfüllt.

[0077] Um diese Technik genauer zu veranschaulichen, ein poröses, hydrophobes Silica (Warenzeichen SIPERNAT D10, DeGussa) wird mit einer proteolytischen Enzymlösung, enthaltend 3-5% eines nichtionischen Tensids in Form eines ethoxylierten (EO 7) C_{13-15} -Alkohols, vermischt. Typischerweise macht die Enzym/Tensid-Lösung das 2,5fache des Gewichts des Silicas aus. Das so erhaltene Pulver wird unter Rühren in Siliconöl dispergiert (verschiedene Siliconöl-Viskositäten im Bereich von 500 bis 12.500 können verwendet werden). Die resultierende Siliconöl-Dispersion wird emulgiert oder anderweitig zu der fertigen Waschmittelmatrix zugegeben. Durch dieses Mittel können Bestandteile, wie die vorstehend erwähnten Enzyme, Bleichen, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Photoaktivatoren, Farbstoffe, fluoreszierenden Stoffe, Textilpflegemittel und hydrolysierbaren Tenside, zur Verwendung in Waschmitteln, einschließlich flüssigen Wäschewaschmittelzusammensetzungen, "geschützt" werden.

[0078] Flüssige Waschmittelzusammensetzungen können Wasser und andere Lösungsmittel als Träger enthalten. Niedermolekulargewichtige, primäre oder sekundäre Alkohole, beispielhaft veranschaulicht durch Methanol, Ethanol, Propanol und Isopropanol, sind geeignet. Einwertige Alkohole werden zum Solubilisieren des Tensids bevorzugt, aber Polyole, wie solche mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxygruppen (z.B. 1,3-Propandiol, Ethylenglykol, Glycerin und 1,2-Propandiol), können ebenfalls verwendet werden. Die Zusammensetzungen können 5 bis 90%, typischerweise 10 bis 50%, solcher Träger enthalten.

[0079] Die vorliegenden Waschmittelzusammensetzungen werden vorzugsweise zubereitet, so daß das Waschwasser während der Anwendung in wäßrigen Reinigungsverfahren einen pH zwischen 6,5 und 11, vorzugsweise zwischen 7,5 und 10,5, aufweist. Waschmittelprodukte liegen typischerweise bei pH 9–11. Techniken zur Kontrolle des pH-Werts bei empfohlenen Anwendungskonzentrationen schließen die Verwendung von Puffern, Alkali, Säuren etc. ein und sind dem Fachmann gut bekannt.

Enzyme

[0080] Enzyme können in den vorliegenden Waschmittelzusammensetzungen für vielerlei Zwecke, einschließlich der Entfernung von Protein-, Kohlenhydrat- oder Triglyceridflecken von Oberflächen, wie Textilien, zur Verhinderung der Übertragung flüchtiger Farbstoffe, zum Beispiel beim Waschen, und zur Textilpflege, eingeschlossen sein. Geeignete Enzyme schließen Proteasen, Amylasen, Lipasen, Cellulasen, Peroxidasen und Mischungen hiervon jeden geeigneten Ursprungs, wie aus Pflanzen, Tieren, Bakterien, Pilzen oder Hefe, ein. Die bevorzugte Auswahl wird durch Faktoren beeinflusst, wie pH-Aktivität und/oder Stabilitätsoptima, Thermostabilität und Stabilität gegenüber aktiven Reinigungsmitteln, Buildern und ähnlichen. In dieser Hinsicht werden bakterielle oder fungale Enzyme bevorzugt, wie bakterielle Amylasen und Proteasen und fungale Cellulasen.

[0081] Der Begriff "Waschmittelenzym", so wie hier verwendet, bezeichnet ein Enzym mit einer reinigenden, fleckentfernenden oder anderweitig vorteilhaften Wirkung in einer Wäschewaschmittelzusammensetzung, einer Zusammensetzung zur Reinigung harter Oberflächen oder einer Zusammensetzung für die Körperpflege. Bevorzugte Waschmittelenzyme sind Hydrolasen, wie Proteasen, Amylasen und Lipasen. Bevorzugte Enzyme für Waschzwecke schließen, aber sind nicht darauf begrenzt, Proteasen, Cellulasen, Lipasen und Peroxidasen ein.

[0082] Enzyme werden normalerweise in Waschmittel- oder Waschmittelzusatzzusammensetzungen in Anteilen eingebracht, welche ausreichend sind, um eine "zur Reinigung wirksame Menge" vorzusehen. Der Begriff "zur Reinigung wirksame Menge" bezieht sich auf eine Menge, die in der Lage ist, einen reinigenden, fleckentfernenden, schmutzentfernenden, bleichenden, desodorierenden oder einen die Frische verbessernden Effekt auf Substraten, wie Textilien, hervorzurufen. In praktischer Hinsicht betragen typische Mengen für gegenwärtige handelsübliche Zubereitungen bis zu etwa 5 mg, bezogen auf das Gewicht, typischer 0,01 bis 3 mg, aktives Enzym pro Gramm der Waschmittelzusammensetzung. Anders ausgedrückt umfassen die vorliegenden Zusammensetzungen typischerweise 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, einer handelsüblichen Enzymzubereitung. Proteaseenzyme liegen üblicherweise in solchen handelsüblichen Zubereitungen in ausreichenden Anteilen vor, um 0,005 bis 0,1 Anson-Einheiten (AU) Aktivität pro Gramm der Zusammensetzung vorzusehen. Für bestimmte Waschmittel kann es wünschenswert sein, den Gehalt an aktivem Enzym der handelsüblichen Zubereitung zu erhöhen, um die Gesamtmenge der nichtkatalytisch wirksamen Materialien zu minimieren und auf diese Weise die Flecken/Filmbildung oder andere Endergebnisse zu verbessern. Höhere Wirkstoffanteile können auch bei hochkonzentrierten Waschmittelzubereitungen wünschenswert sein.

[0083] Geeignete Beispiele von Proteasen sind die Subtilisine, welche aus bestimmten Stämmen von *B. subtilis* und *B. licheniformis* erhalten werden. Eine geeignete Protease mit einer maximalen Aktivität im pH-Bereich von 8–12 wird aus einem *Bacillus*-Stamm erhalten, welche von Novo Industries A/S, Dänemark, nachstehend "Novo", entwickelt wurde und als ESPERASE® vertrieben wird. Die Herstellung dieses Enzyms und analoger Enzyme ist in GB-1,243,784 an Novo beschrieben. Andere geeignete Proteasen schließen ALCALASE® und SAVINASE® von Novo und MAXATASE® von International Bio-Synthetics, Inc., Niederlande; sowie Protease A, so wie in EP-130,756 A, 9. Januar 1985, offenbart, und Protease B, so wie in EP-303,761 A, 28. April 1987, und EP-130,756 A, 9. Januar 1985, offenbart, ein. Vgl. auch die bei hohen pH-Werten wirksame Protease aus *Bacillus* sp. NCIMB 40338, beschrieben in WO 93/18140 A an Novo. Enzymatische Waschmittel, umfassend Protease, ein oder mehrere andere Enzyme und einen reversiblen Proteaseinhibitor, sind in WO 92/03529 A an Novo beschrieben. Andere bevorzugte Proteasen schließen diejenigen von WO 95/10591 A an Procter & Gamble ein. Gegebenenfalls ist eine Protease erhältlich, welche eine verminderte Adsorption und eine vermehrte Hydrolyse aufweist, wie in WO 95/07791 an Procter & Gamble beschrieben ist. Eine rekombinante,

Trypsin-ähnliche Protease für Waschmittel, welche hier geeignet ist, ist in WO 94/25583 an Novo beschrieben.

[0084] Genauer ist eine besonders bevorzugte Protease, bezeichnet als "Protease D", eine Carbonylhydrolasevariante mit einer nicht in der Natur vorkommenden Aminosäuresequenz, welche abgeleitet ist von einer Vorläufer-Carbonylhydrolase durch Substitution einer Vielzahl von Aminosäureresten durch eine andere Aminosäure an einer Position in der Carbonylhydrolase, welche Position +76 entspricht, vorzugsweise auch in Verbindung mit einer oder mehreren Aminosäurerestpositionen, welche denjenigen entsprechen, die gewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus +99, +101, +103, +104, +107, +123, +27, +105, +109, +126, +128, +135, +156, +166, +195, +197, +204, +206, +210, +216, +217, +218, +222, +260, +265 und/oder +274, gemäß der Numerierung von *Bacillus amyloliquefaciens*-Subtilisin, wie in WO 95/10615, veröffentlicht am 20. April 1995 von Genencor International, beschrieben ist.

[0085] Verwendbare Proteasen sind auch beschrieben in den PCT-Veröffentlichungen: WO 95/30010, veröffentlicht am 9. November 1995 von The Procter & Gamble Company; WO 95/30011, veröffentlicht am 9. November 1995 von The Procter & Gamble Company; und WO 95/29979, veröffentlicht am 9. November 1995 von The Procter & Gamble Company.

[0086] Amylasen, welche hier geeignet sind, schließen zum Beispiel α -Amylasen, beschrieben in GB-1,296,839 an Novo; RAPIDASE[®], International Bio-Synthetics, Inc.; und TERMAMYL[®], Novo, ein. FUNGAMYL[®] von Novo ist besonders nützlich. Die gezielte Veränderung von Enzymen für eine verbesserte Stabilität, z.B. Oxidationsstabilität, ist bekannt. Vgl. zum Beispiel J. Biological Chem., Bd. 260, Nr. 11, Juni 1985, S. 6518–6521. Bestimmte bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Zusammensetzungen können von Amylasen mit einer verbesserten Stabilität in Waschmitteln, insbesondere einer verbesserten Oxidationsstabilität, gemessen gegen den Bezugspunkt TERMAMYL[®] bei handelsüblicher Anwendung im Jahr 1993, Gebrauch machen. Diese hier bevorzugten Amylasen haben die Eigenschaft gemeinsam, daß sie "stabilitätsverbesserte" Amylasen sind, die mindestens durch eine meßbare Verbesserung einer oder mehrere der folgenden Eigenschaften gekennzeichnet sind: Oxidationsstabilität, z.B. gegenüber Wasserstoffperoxid/Tetraacetythyldiamin in gepufferter Lösung bei pH 9–10; Thermostabilität, z.B. bei üblichen Waschttemperaturen, wie etwa 60°C; oder alkalische Stabilität, z.B. bei einem pH von 8 bis 11, gemessen gegen die oben als Bezugspunkt ausgewiesene Amylase. Die Stabilität kann unter Verwendung irgendeines der auf dem Fachgebiet offenbarten technischen Tests gemessen werden. Vgl. zum Beispiel die in WO 94/02597 offenbarten Referenzen. Stabilitätsverbesserte Amylasen können von Novo oder von Genencor International bezogen werden. Eine Klasse von hier besonders bevorzugten Amylasen weist die Gemeinsamkeit auf daß sie unter Verwendung der ortsspezifischen Mutagenese von einer oder mehreren der *Bacillus*-Amylasen, insbesondere den *Bacillus*- α -Amylasen, abgeleitet sind, ungeachtet, ob ein, zwei oder mehrere Amylase-Stämme die unmittelbaren Vorläufer sind. Amylasen, welche im Vergleich zu der oben ausgewiesenen Referenz-Amylase eine verbesserte Oxidationsstabilität aufweisen, werden zur Verwendung in vorliegenden Waschmittelzusammensetzungen bevorzugt, insbesondere beim Bleichen, stärker bevorzugt beim Sauerstoffbleichen, was vom Chlorbleichen verschieden ist. Solche bevorzugten Amylasen umfassen (a) eine Amylase gemäß WO 94/02597, Novo, 3. Februar 1994, wie weiterhin durch eine Mutante veranschaulicht wird, worin unter Verwendung von Alanin oder Threonin, vorzugsweise Threonin, eine Substitution des an Position 197 lokalisierten Methioninrestes der *B. licheniformis*- α -Amylase, bekannt als TERMAMYL[®], oder der homologen Positionsvariation einer ähnlichen Stamm-Amylase, wie *B. amyloliquefaciens*, *B. subtilis* oder *B. stearothermophilus*, eingeführt wird; (b) stabilitätsverbesserte Amylasen, wie von Genencor International in einer Veröffentlichung mit dem Titel "Oxidatively Resistant α -Amylases", vorgestellt auf dem 207. American Chemical Society National Meeting, 13.–17. März 1994, von Mitchinson C, beschrieben. Darin wird angemerkt, daß Bleichen in Reinigungsmitteln für Geschirrspülmaschinen α -Amylasen inaktivieren, daß aber Amylasen mit einer verbesserten Oxidationsstabilität von Genencor aus *B. licheniformis* NCIB8061 hergestellt wurden. Für Methionin (Met) wurde festgestellt, daß es der geeignetste Rest für eine Modifizierung ist. Met wurde gleichzeitig in den Positionen 8, 15, 197, 256, 304, 366 und 438 substituiert, was zu spezifischen Mutanten führte, von denen M197L und M197T besonders wichtig sind, wobei die M197T-Variante die am stabilsten exprimierte Variante ist. Die Stabilität wurde in CASCADE[®] und SUNLIGHT[®] gemessen; (c) hier besonders bevorzugte Amylasen schließen Amylasevarianten mit einer zusätzlichen Modifizierung in dem unmittelbaren Vorläufer ein, wie in WO 95/10603 A beschrieben, und sind von dem Rechtsnachfolger Novo als DURAMYL[®] erhältlich. Eine andere besonders bevorzugte Amylase mit einer verbesserten Oxidationsstabilität schließt die in WO 94/18314 an Genencor International und WO 94/02597 an Novo beschriebenen ein. Jede andere Amylase mit einer verbesserten Oxidationsstabilität kann verwendet werden, welche zum Beispiel durch ortsspezifische Mutagenese von bekannten chimären, hybriden oder einfach mutierten Stammformen von erhältlichen Amylasen abgeleitet ist. Andere bevorzugte Enzymmodifikationen sind zugänglich. Vgl. WO 95/09909 A an Novo.

[0087] Hier verwendbare Cellulasen schließen sowohl bakterielle als auch fungale Arten ein, vorzugsweise mit einem pH-Optimum zwischen 5 und 9,5. US-4,435,307, Barbesgoard et al., 6. März 1984, offenbart geeignete fungale Cellulasen aus *Humicola insolens* oder dem *Humicola*-Stamm DSM 1800 oder einen Cellulase 212-produzierenden Pilz der Gattung *Aeromonas* und eine aus der Mitteldarmdrüse des marinen Weichtiers *Dolabella auricula* isolierte Cellulase. Geeignete Cellulasen sind auch in GB-A-2.075.028; GB-A-2.095.275; und DE-OS-22 47 832 offenbart. CAREZYME® (Novo) ist besonders nützlich. Vgl. auch WO 91/17243 an Novo.

[0088] Geeignete Lipaseenzyme zur Verwendung in Waschmitteln schließen die von Mikroorganismen der *Pseudomonas*-Gruppe, wie *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19.154, wie in GB-1,372,034 offenbart, produzierten ein. Vgl. auch die Lipasen in der Japanischen Patentanmeldung 53,20487, welche am 24. Februar 1978 offenlegt wurde. Diese Lipase ist von Amano Pharmaceutical Co., Ltd., Nagoya, Japan, unter der Handelsbezeichnung Lipase P "Amano" oder "Amano-P" erhältlich. Andere geeignete, handelsübliche Lipasen schließen Amano-CES, Lipasen aus *Chromobacter viscosum*, z.B. *Chromobacter viscosum* Var. *lipolyticum* NRRLB 3673 von Toyo Jozo Co., Tagata, Japan; *Chromobacter viscosum*-Lipasen von der U.S. Biochemical Corp., USA, und Disoynt Co., Niederlande, und Lipasen aus *Pseudomonas gladioli* ein. Das von *Humicola lanuginosa* abgeleitete und im Handel von Novo erhältliche LIPOLASE®-Enzym, vgl. auch EP-341,947, ist eine bevorzugte Lipase zur vorliegenden Verwendung. Lipase- und Amylasevarianten, welche gegenüber Peroxidaseenzymen stabilisiert sind, sind in WO 94/14951 A an Novo beschrieben. Vgl. auch WO 92/05249 und RD 94/359044.

[0089] Zur vorliegenden Verwendung geeignete Cutinaseenzyme sind in WO 88/09367 A an Genencor beschrieben.

[0090] Peroxidaseenzyme können in Verbindung mit Sauerstoffquellen, z.B. Percarbonat, Perborat, Wasserstoffperoxid etc., zum "Bleichen in Lösung" oder zur Verhinderung der Übertragung von Farbstoffen oder Pigmenten, welche während des Waschens aus Substraten entfernt werden, auf andere in der Waschlösung vorliegende Substrate verwendet werden. Bekannte Peroxidasen schließen Meerrettichperoxidase, Ligninase und Halogenperoxidasen, wie Chlor- oder Bromperoxidase, ein. Peroxidase enthaltende Waschmittelzusammensetzungen sind in WO 89/099813 A, 19. Oktober 1989 an Novo, und WO 89/09813 A an Novo offenbart.

[0091] Eine Auswahl an Enzymmaterialien und Mitteln für ihre Beimischung in synthetische Waschmittelzusammensetzungen ist auch in WO 93/07263 A und WO 93/07260 A an Genencor International, WO 89/08694 A an Novo und US-3,553,139, 5. Januar 1971 an McCarty et al., offenbart. Enzyme sind weiterhin in US-4,101,457, Place et al., 18. Juli 1978, und in US-4,507,219, Hughes, 26. März 1985, offenbart. Für flüssige Waschmittelzubereitungen nützliche Enzymmaterialien und deren Beimischung in solche Zubereitungen sind in US-4,261,868, Hora et al., 14. April 1981, offenbart. Enzyme zur Verwendung in Waschmitteln können durch verschiedene Techniken stabilisiert werden. Enzymstabilisierungstechniken sind in US-3,600,319, 17. August 1971, Gedge et al., EP-199,405 und EP-200,586, 29. Oktober 1986, Venegas, offenbart bzw. werden darin beispielhaft veranschaulicht. Enzymstabilisierungssysteme sind auch zum Beispiel in US-3,519,570 beschrieben. Das nützliche *Bacillus* sp. AC13, welches Proteasen, Xylanasen und Cellulasen liefert, ist in WO 94/01532 A an Novo beschrieben.

Enzymstabilisierungssystem

[0092] Enzymhaltige Zusammensetzungen, einschließlich, aber nicht darauf begrenzt, flüssigen Zusammensetzungen, können hier 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 6 Gew.-%, eines Enzymstabilisierungssystems enthalten. Das Enzymstabilisierungssystem kann ein beliebiges stabilisierendes System sein, welches mit dem Waschmittelenzym verträglich ist. Ein solches System kann inhärent durch andere Zubereitungswirkstoffe bereitgestellt werden oder kann getrennt zugegeben werden, z.B. vom Lieferant oder von einem Hersteller in Form von waschmittelfertigen Enzymen. Solche stabilisierende Systeme können zum Beispiel Calciumionen, Borsäure, Propylenglykol, kurzkettige Carbonsäuren, Boronsäuren und Mischungen hiervon umfassen, und sind so ausgelegt, daß verschiedene Stabilisierungsprobleme in Abhängigkeit von der Art und der physikalischen Form der Waschmittelzusammensetzung ansprechen.

[0093] Ein Stabilisierungsansatz ist die Verwendung von wasserlöslichen Quellen für Calcium- und/oder Magnesiumionen in den fertigen Zusammensetzungen, welche solche Ionen für die Enzyme bereitstellen. Calciumionen sind im allgemeinen wirksamer als Magnesiumionen und werden hier bevorzugt, wenn nur eine Kationart verwendet wird. Typische Waschmittelzusammensetzungen, insbesondere Flüssigkeiten, umfassen

etwa 1 bis etwa 30, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 20, stärker bevorzugt etwa 8 bis etwa 12 mmol Calciumionen pro Liter der fertigen Waschmittelzusammensetzung, obwohl Variationen in Abhängigkeit von Faktoren, einschließlich der Vielzahl, der Art und den Anteilen der beigemischten Enzyme, möglich sind. Vorzugsweise werden wasserlösliche Calcium- oder Magnesiumsalze verwendet, einschließlich zum Beispiel Calciumchlorid, Calciumhydroxid, Calciumformiat, Calciummalat, Calciummaleat, Calciumhydroxid und Calciumacetat; allgemeiner können Calciumsulfat oder Magnesiumsalze, welche den beispielhaft veranschaulichten Calciumsalzen entsprechen, verwendet werden. Noch höhere Anteile an Calcium und/oder Magnesium können natürlich nützlich sein, zum Beispiel zur Verbesserung der Fettabtrennungswirkung bestimmter Tensidarten.

[0094] Ein anderer Stabilisierungsansatz ist die Verwendung von Boratspezies. Vgl. Severson, US-4,537,706. Boratstabilisatoren können, falls verwendet, in Anteilen von bis zu 10 Gew.-% oder mehr der Zusammensetzung vorliegen, obwohl typischer Anteile von bis zu 3 Gew.-% Borsäure oder anderen Boratverbindungen, wie Borax oder Orthoborat, zur Verwendung in flüssigen Waschmitteln geeignet sind. Substituierte Borsäuren, wie Phenylboronsäure, Butanboronsäure, p-Bromphenylboronsäure oder ähnliche, können anstelle von Borsäure verwendet werden, und verringerte Anteile an Bor insgesamt in Waschmittelzusammensetzungen können trotz der Verwendung solcher substituierten Borderivate möglich sein.

[0095] Stabilisierungssysteme bestimmter Reinigungsmittelzusammensetzungen können weiterhin 0 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 6 Gew.-%, Chlorbleiche-Radikalfänger umfassen, welche zugesetzt werden, um zu verhindern, daß die in vielen Wasserversorgungen vorhandenen Chlorbleichespezies die Enzyme angreifen und inaktivieren, insbesondere unter alkalischen Bedingungen. Obwohl die Chloranteile in Wasser gering sein können, typischerweise im Bereich von 0,5 ppm bis 1,75 ppm, ist das verfügbare Chlor im Wassergesamtvolumen, das mit dem Enzym in Kontakt kommt, zum Beispiel während des Waschens von Textilien, verhältnismäßig groß; demgemäß kann die Enzymstabilität gegenüber Chlor bei der Anwendung zuweilen problematisch sein. Da Perborat oder Percarbonat, welche die Fähigkeit besitzen, mit Chlorbleiche zu reagieren, in bestimmten der vorliegenden Zusammensetzungen in Mengen vorliegen können, die getrennt von dem stabilisierenden System ausreichend sind, kann die Verwendung zusätzlicher Stabilisatoren gegen Chlor meistens nicht unbedingt erforderlich sein, obwohl durch ihre Verwendung bessere Ergebnisse erhältlich sind. Geeignete Chlorradikalfängeranionen sind allgemein bekannt und leicht erhältlich und können, falls verwendet, Ammoniumkationen enthaltende Salze mit Sulfit, Bisulfit, Thiosulfid, Thiosulfat, Iodid etc. sein. Antioxidationsmittel, wie Carbat, Ascorbat etc., organische Amine, wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder ein Alkalimetallsalz hiervon, Monoethanolamin (MEA) und Mischungen hiervon können ebenfalls verwendet werden. Spezielle Enzyminhibierungssysteme können ebenfalls eingebracht werden, so daß verschiedene Enzyme eine maximale Kompatibilität aufweisen. Andere herkömmliche Radikalfänger, wie Bisulfat, Nitrat, Chlorid, Wasserstoffperoxidquellen, wie Natriumperborattetrahydrat, Natriumperboratmonohydrat und Natriumpercarbonat, sowie Phosphat, kondensiertes Phosphat, Acetat, Benzoat, Citrat, Formiat, Lactat, Malat, Tartrat, Salicylat etc., und Mischungen hiervon, können gegebenenfalls verwendet werden. Da die Chlorradikalfängerfunktion im allgemeinen von Bestandteilen übernommen werden kann, die getrennt unter besser bekannten Funktionen aufgeführt sind (z.B. Wasserstoffperoxidquellen), ist es nicht unbedingt erforderlich, einen separaten Chlorradikalfänger zuzusetzen, es sei denn, daß keine Verbindung in einer enzymhaltigen Ausführungsform der Erfindung vorhanden ist, welche in dem erwünschten Ausmaß wirksam ist; auch dann wird der Radikalfänger nur zugegeben, um optimale Ergebnisse zu erhalten. Außerdem wird der Hersteller das normale Fachwissen eines Chemikers einsetzen, um die Verwendung irgendeines Enzymradikalfängers oder Stabilisators zu vermeiden, der bei der Zubereitung mit anderen reaktiven Bestandteilen, falls verwendet, überwiegend inkompatibel ist. Im Hinblick auf die Verwendung von Ammoniumsalzen können solche Salze einfach mit der Waschmittelzusammensetzung vermischt werden, aber neigen dazu, während der Lagerung Wasser zu adsorbieren und/oder Ammoniak freizusetzen. Demgemäß werden solche Materialien, falls vorhanden, wünschenswerterweise in einem Teilchen, wie das in US-4,652,392, Baginski et al., beschriebene, geschützt.

Bleichverbindungen – Bleichmittel und Bleichaktivatoren

[0096] Die vorliegenden Waschmittelzusammensetzungen enthalten Bleichmittel oder Bleichmittelzusammensetzungen, enthaltend ein Bleichmittel und einen oder mehrere Bleichaktivatoren. Die Bleichmittel liegen typischerweise in Anteilen von 1 bis 30%, typischer 5 bis 20%, der Waschmittelzusammensetzung vor, insbesondere zur Textilreinigung. Falls vorhanden, beträgt die Menge an Bleichaktivatoren typischerweise 0,1 bis 60%, typischer 0,5 bis 40%, der Bleichmittelzusammensetzung, die das Bleichmittel plus den Bleichaktivator umfaßt.

[0097] Die hier verwendeten Bleichmittel können irgendwelche der für Waschmittelzusammensetzungen bei der Textilreinigung nützlichen Bleichmittel sein, die jetzt bekannt sind oder bekannt werden. Diese schließen

Sauerstoffbleichen sowie andere Bleichmittel ein. Perboratbleichen, z.B. Natriumperborat (z.B. Mono- oder Tetrahydrat), können hier verwendet werden.

[0098] Eine andere Kategorie eines Bleichmittels, welche ohne Einschränkung verwendet werden kann, umfaßt Percarbonsäure-Bleichmittel und Salze hiervon. Geeignete Beispiele dieser Klasse von Mitteln schließen Magnesiummonoperoxyphthalathexahydrat, das Magnesiumsalz von Metachlorperbenzoesäure, 4-Nonylamino-4-oxoperoxybuttersäure und Diperoxydodecandisäure ein. Solche Bleichmittel sind in US-Patent 4,483,781, Hartmann, erteilt am 20. November 1984; US-Patentanmeldung 740,446, Burns et al., eingereicht am 3. Juni 1985; der Europäischen Patentanmeldung 0,133,354, Banks et al., veröffentlicht am 20. Februar 1985; und in US-Patent 4,412,934, Chung et al., erteilt am 1. November 1983, offenbart. Besonders bevorzugte Bleichmittel schließen auch 6-Nonylamino-6-oxoperoxyacaprinsäure ein, wie in US-Patent 4,634,551, erteilt am 6. Januar 1987 an Burns et al., offenbart.

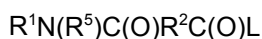
[0099] Persauerstoff-Bleichmittel können ebenfalls verwendet werden. Geeignete Persauerstoff-Bleichmittelverbindungen schließen Natriumcarbonatperoxyhydrat und äquivalente "Percarbonat"-Bleichen, Natriumpyrophosphatperoxyhydrat, Harnstoffperoxyhydrat und Natriumperoxid ein. Persulfatbleiche (z.B. OXONE, kommerziell hergestellt von DuPont) kann ebenfalls verwendet werden.

[0100] Eine bevorzugte Percarbonatbleiche umfaßt wasserfreie Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße im Bereich von 500 bis 1.000 µm, wobei nicht mehr als 10 Gew.-% der Teilchen kleiner als 200 µm sind und nicht mehr als 10 Gew.-% der Teilchen größer als 1.250 µm sind. Wahlweise kann das Percarbonat mit Silicat, Borat oder wasserlöslichen Tensiden überzogen sein. Percarbonat ist von verschiedenen kommerziellen Anbietern, wie FMC, Solvay und Tokai Denka, erhältlich.

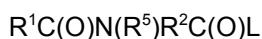
[0101] Mischungen aus Bleichmitteln können ebenfalls verwendet werden.

[0102] Persauerstoff-Bleichmittel, Perborate, Percarbonate etc. werden vorzugsweise mit Bleichaktivatoren kombiniert, was in wäßriger Lösung (d.h. während des Waschverfahrens) zur in situ-Produktion der dem Bleichaktivator entsprechenden Peroxysäure führt. Verschiedene nichtbegrenzende Beispiele von Aktivatoren sind in US-Patent 4,915,854, erteilt am 10. April 1990 an Mao et al., und US-Patent 4,412,934 offenbart. Die Nonanoyloxybenzolsulfonat(MOBS)- und Tetraacetylethylendiamin(TAED)-Aktivatoren sind typisch, und Mischungen hiervon können ebenfalls verwendet werden. Vgl. auch US-4,634,551 für andere typische Bleichen und Aktivatoren, welche hier verwendbar sind.

[0103] Besonders bevorzugte Amido-abgeleitete Bleichaktivatoren sind diejenigen der Formeln:



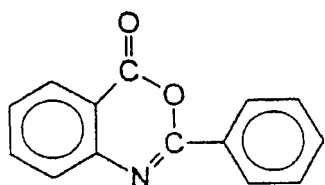
oder



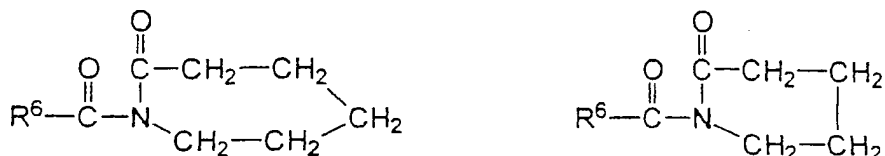
worin R^1 eine Alkylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, R^2 ein Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, R^5 H oder Alkyl, Aryl oder Alkaryl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, und L eine geeignete Abgangsgruppe darstellt. Eine Abgangsgruppe ist eine Gruppe, die aus dem Bleichaktivator als Folge des nukleophilen Angriffs auf den Bleichaktivator durch das Perhydrolyseanion verdrängt wird. Eine bevorzugte Abgangsgruppe ist Phenylsulfonat.

[0104] Bevorzugte Beispiele von Bleichaktivatoren der obigen Formeln schließen (6-Octanamidocaproyl)oxybenzolsulfonat, (6-Nonanamidocaproyl)oxybenzolsulfonat, (6-Decanamidocaproyl)oxybenzolsulfonat und Mischungen hiervon ein, wie in US-Patent 4,634,551 beschrieben.

[0105] Eine andere Klasse von Bleichaktivatoren umfaßt die Aktivatoren vom Benzoxazin-Typ, welche bei Hodge et al. in US-Patent 4,966,723, erteilt am 30. Oktober 1990, offenbart sind. Ein besonders bevorzugter Aktivator des Benzoxazin-Typs ist:



[0106] Eine weitere Klasse von bevorzugten Bleichaktivatoren schließt die Acyllactamaktivatoren ein, insbesondere Acylcaprolactame und Acylvalerolactame der Formeln:



worin R^6 H oder eine Alkyl-, Aryl-, Alkoxyaryl- oder Alkarylgruppe mit 1 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen ist. Besonders bevorzugte Lactamaktivatoren schließen Benzoylcaprolactam, Octanoylcaprolactam, 3,5,5-Trimethylhexanoylcaprolactam, Nonanoylcaprolactam, Decanoylcaprolactam, Undecenoylcaprolactam, Benzoylvalerolactam, Octanoylvalerolactam, Decanoylvalerolactam, Undecenoylvalerolactam, Nonanoylvalerolactam, 3,5,5-Trimethylhexanoylvalerolactam und Mischungen hiervon ein. Vgl. auch US-Patent 4,545,784, erteilt an Sanderson, 8. Oktober 1985, das Acylcaprolactame, einschließlich Benzoylcaprolactam, adsorbiert an Natriumperborat offenbart.

[0107] Bleichmittel, die von Sauerstoffbleichmitteln verschieden sind, sind auf dem Fachgebiet auch bekannt und können hier verwendet werden. Ein Typ eines Nichtsauerstoff-Bleichmittels von besonderem Interesse schließt lichtaktivierte Bleichmittel, wie die sulfonierten Zink- und/oder Aluminiumphthalocyanine, ein. Vgl. US-Patent 4,033,718, erteilt am 5. Juli 1977 an Holcombe et al. Falls verwendet, enthalten Waschmittelzusammensetzungen typischerweise 0,025 bis 1,25 Gew.-% solcher Bleichen, insbesondere Sulfonat-zinkphthalocyanin.

[0108] Gegebenenfalls können die Bleichverbindungen mittels einer Manganverbindung katalysiert werden. Solche Verbindungen sind auf dem Fachgebiet gut bekannt und schließen zum Beispiel die Katalysatoren auf Manganbasis ein, welche in US-Patent 5,246,621; US-Patent 5,244,594; US-Patent 5,194,416; US-Patent 5,114,606; und den Europäischen Patentanmeldungen mit den Veröffentlichungsnummern 549,271A1, 549,272A1, 544,440A2 und 544,490A1 offenbart sind. Bevorzugte Beispiele dieser Katalysatoren schließen $Mn^{IV}(u-O)_3(1,4,7\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan})_2(PF_6)_2$, $Mn^{III}_2(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan})_2(ClO_4)_2$, $Mn^{IV}_4(u-O)_6(1,4,7\text{-Triazacyclononan})_4(ClO_4)_4$, $Mn^{III}Mn^{IV}_4(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan})_2(ClO_4)_3$, $Mn^{IV}(1,4,7\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan})(OCH_3)_3(PF_6)$ und Mischungen hiervon ein. Andere Bleichkatalysatoren auf Metallbasis schließen die in US-Patent 4,430,243 und US-Patent 5,114,611 offenbarten ein. Die Verwendung von Mangan zusammen mit verschiedenen komplexen Liganden, um die Bleichung zu verstärken, wird auch in den folgenden US-Patenten beschrieben: 4,728,455; 5,284,944; 5,246,612; 5,256,779; 5,280,117; 5,274,147; 5,153,161; und 5,227,084.

[0109] Aus praktischen Gründen und nicht zur Begrenzung können die vorliegenden Zusammensetzungen und Verfahren so angepaßt werden, daß sie eine Größenordnung von mindestens einem Teil pro 10 Millionen der aktiven Bleichkatalysatorspezies in der wäßrigen Waschlauge und vorzugsweise 0,1 bis 700 ppm, stärker bevorzugt 1 bis 500 ppm, der Katalysatorspezies in der Waschlauge vorsehen.

Builder

[0110] Waschmittelbuilder können wahlweise in den vorliegenden Zusammensetzungen eingeschlossen sein, um die Regulierung der Mineralhärte zu unterstützen. Anorganische sowie organische Builder können verwendet werden. Builder werden typischerweise in Wäschewaschmittelzusammensetzungen verwendet, um die Entfernung von teilchenförmigen Schmutzstoffen zu unterstützen.

[0111] Der Anteil des Builders kann in Abhängigkeit vom Verwendungszweck der Zusammensetzung und deren erwünschten physikalischen Form sehr variieren. Falls vorhanden, umfassen die Zusammensetzungen typischerweise mindestens 1% Builder. Flüssige Zubereitungen umfassen typischerweise 5 bis 50 Gew.-%, typischer 5 bis 30 Gew.-%, Waschmittelbuilder. Granuläre Zubereitungen umfassen typischerweise 10 bis 80

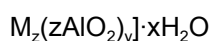
Gew.-%, typischer 15 bis 50 Gew.-%, des Waschmittelbuilders. Geringere oder höhere Anteile des Builders sollen jedoch ausgeschlossen werden.

[0112] Anorganische oder P-haltige Waschmittelbuilder schließen, aber sind nicht darauf begrenzt, die Alkalimetall-, Ammonium- und Alkanolammoniumsalze von Polyphosphaten (beispielhaft veranschaulicht durch die Tripolyphosphate, Pyrophosphate und die glasartigen, polymeren Metaphosphate), Phosphonaten, Phytinsäure, Silicaten, Carbonaten (einschließlich Bicarbonaten und Sesquicarbonaten), Sulfaten und Aluminosilicaten ein. Jedoch sind in einigen Gegenden Nichtphosphatbuilder erforderlich. Wichtig ist, daß die vorliegenden Zusammensetzungen auch in Gegenwart der sogenannten "schwachen" Builder (verglichen mit Phosphaten), wie Citrat, oder in der sogenannten "unzureichend eingestellten" Situation, die mit Zeolith- oder Schichtsilicatbuildern eintreten kann, überraschend gut wirksam sind.

[0113] Beispiele für Silicatbuilder sind die Alkalimetallsilicate, insbesondere solche mit einem $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis im Bereich von 1,6:1 bis 3,2:1, und Schichtsilicate, wie die in US-Patent 4,664,839, erteilt am 12. Mai 1987 an Rieck H. P., beschriebenen Natriumschichtsilicate. NaSKS-6 ist das Warenzeichen für ein kristallines Schichtsilicat, welches von Hoechst vertrieben wird (gewöhnlich abgekürzt als "SKS-6"). Anders als Zeolithbuilder enthält der NaSKS-6-Silicatbuilder kein Aluminium. NaSKS-6 weist die morphologische delta- Na_2SiO_5 -Form eines Schichtsilicats auf. Es kann durch Verfahren hergestellt werden, wie solche, die in der Deutschen DE-A-34 17 649 und DE-A-37 42 043 beschrieben sind. SKS-6 ist ein besonders bevorzugtes Schichtsilicat zur vorliegenden Verwendung, aber andere solche Schichtsilicate, wie diejenigen der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, worin M Natrium oder Wasserstoff ist, x eine Zahl von 1,9 bis 4, vorzugsweise 2, ist, und y eine Zahl von 0 bis 20, vorzugsweise 0, ist, können hier verwendet werden. Verschiedene andere Schichtsilicate von Hoechst schließen NaSKS-5, NaSKS-7 und NaSKS-11 als alpha-, beta- und gamma-Formen ein. Wie oben angemerkt, wird die delta- Na_2SiO_5 (NaSKS-6)-Form zur vorliegenden Verwendung am meisten bevorzugt. Andere Silicate können ebenfalls nützlich sein, wie zum Beispiel Magnesiumsilicat, welches als Verfestigungsmittel in granulären Zubereitungen, als Stabilisierungsmittel für Sauerstoffbleichen und als Komponente von Schaumregulierungssystemen dienen kann.

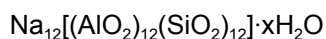
[0114] Beispiele von Carbonatbuildern sind die Erdalkali- und Alkalimetallcarbonate, wie in der Deutschen Patentanmeldung Nr. 2,321,001, veröffentlicht am 15. November 1973, offenbart.

[0115] Aluminosilicatbuilder sind erfindungsgemäß verwendbar. Aluminosilicatbuilder sind in den meisten gegenwärtig vertriebenen, granulären Universalwaschmittelzusammensetzungen von großer Wichtigkeit und können auch ein signifikanter Builderbestandteil in flüssigen Waschmittelzubereitungen sein. Aluminosilicatbuilder schließen solche der empirischen Formel ein:



worin z und y ganze Zahlen von mindestens 6 sind, das Molverhältnis von z zu y im Bereich von 1,0 bis 0,5 liegt, und x eine ganze Zahl von 15 bis 264 ist.

[0116] Verwendbare Aluminosilicationenaustauschermaterialien sind im Handel erhältlich. Diese Aluminosilicate können eine kristalline oder amorphe Struktur aufweisen und können natürlich vorkommende Aluminosilicate sein oder können synthetisch abgeleitet sein. Ein Verfahren zur Herstellung von Aluminosilicationenaustauschermaterialien ist in US-Patent 3,985,669, Krummel et al., erteilt am 12. Oktober 1976, offenbart. Bevorzugte synthetische, kristalline Aluminosilicationenaustauschermaterialien, welche hier verwendbar sind, sind unter den Bezeichnungen Zeolith A, Zeolith P (B), Zeolith MAP und Zeolith X erhältlich. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist das kristalline Aluminosilicationenaustauschermaterial die Formel auf:



worin x 20 bis 30, insbesondere etwa 27, ist. Dieses Material ist als Zeolith A bekannt. Dehydratisierte Zeolithe ($x = 0-10$) können hier ebenfalls verwendet werden. Vorzugsweise weist das Aluminosilicat eine Teilchengröße von 0,1–10 µm im Durchmesser auf.

[0117] Organische Waschmittelbuilder, welche erfindungsgemäß geeignet sind, schließen, aber sind nicht darauf begrenzt, eine große Vielzahl von Polycarboxylatverbindungen ein. So wie hier verwendet, verweist "Polycarboxylat" auf Verbindungen mit einer Vielzahl von Carboxylatgruppen, vorzugsweise mindestens 3 Carboxylatgruppen. Polycarboxylatbuilder können im allgemeinen zu der Zusammensetzung in der Säureform zugegeben werden, aber können auch in Form eines neutralisierten Salzes zugesetzt werden. Bei der Verwen-

ung in der Salzform werden Alkalimetallsalze, wie Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze, oder Alkanolammoniumsalze bevorzugt.

[0118] Die Polycarboxylatbuilder schließen eine Vielzahl von Kategorien verwendbarer Materialien ein. Eine wichtige Kategorie von Polycarboxylatbuildern umfaßt die Etherpolycarboxylate, einschließlich Oxydisuccinat, wie bei Berg, US-Patent 3,128,287, erteilt am 7. April 1964, und Lamberti et al., US-Patent 3,635,830, erteilt am 18. Januar 1972, offenbart. Vgl. auch die "TMS/TDS"-Builder von US-Patent 4,663,071, erteilt an Bush et al. am 5. Mai 1987. Geeignete Etherpolycarboxylate schließen auch cyclische Verbindungen, besonders alicyclische Verbindungen, ein, wie die in den US-Patenten 3,923,679; 3,835,163; 4,158,635; 4,120,874; und 4,102,903 beschriebenen.

[0119] Andere verwendbare Waschmittelbuilder schließen die Etherhydroxypolycarboxylate, Copolymere aus Maleinsäureanhydrid mit Ethylen oder Vinylmethylether, 1,3,5-Trihydroxybenzol-2,4,6-trisulfonsäure und Carboxymethyloxybernsteinsäure, die verschiedenen Alkalimetall-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze von Polyessigsäuren, wie Ethylendiamintetraessigsäure und Nitrilotriessigsäure, sowie Polycarboxylate, wie Mellitsäure, Pyromellitsäure, Bernsteinsäure, Oxydibernsteinsäure, Polymaleinsäure, Benzol-1,3,5-tricarbonsäure, Carboxymethyloxybernsteinsäure und lösliche Salze hiervon, ein.

[0120] Citratbuilder, z.B. Citronensäure und lösliche Salze hiervon (besonders das Natriumsalz), sind Polycarboxylatbuilder, die wegen ihrer Verfügbarkeit aus erneuerbaren Rohstoffquellen und ihrer biologischen Abbaubarkeit für flüssige Universalwaschmittelzubereitungen besonders wichtig sind. Citrate können auch in granulären Zusammensetzungen, insbesondere in Verbindung mit Zeolith- und/oder Schichtsilicatbuildern, verwendet werden. Oxydisuccinate sind in solchen Zusammensetzungen und Kombinationen auch besonders nützlich.

[0121] In den erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen ebenfalls geeignet sind die 3,3-Dicarboxy-4-oxa-1,6-hexandioate und die verwandten Verbindungen, welche in US-Patent 4,566,984, Bush, erteilt am 28. Januar 1986, offenbart sind. Verwendbare Bernsteinsäurebuilder schließen die C₅-C₂₀-Alkyl- und -Alkenylbernsteinsäuren und Salze hiervon ein. Eine besonders bevorzugte Verbindung dieses Typs ist Dodecenylnbernsteinsäure. Spezifische Beispiele von Succinatbuildern umfassen: Laurylsuccinat, Myristylsuccinat, Palmitylsuccinat, 2-Dodecenylnsuccinat (bevorzugt), 2-Pentadecenylnsuccinat und ähnliche. Laurylsuccinate sind die bevorzugten Builder dieser Gruppe und sind in der Europäischen Patentanmeldung 86200690.5/0,200,263, veröffentlicht am 5. November 1986, beschrieben.

[0122] Andere geeignete Polycarboxylate sind in US-Patent 4,144,226, Crutchfield et al., erteilt am 13. März 1979, und in US-Patent 3,308,067, Diehl, erteilt am 7. März 1967, offenbart. Vgl. auch Diehl, US-Patent 3,723,322.

[0123] Fettsäuren, z.B. C₁₂-C₁₈-Monocarbonsäuren, können auch in die Zusammensetzungen eingebracht werden, allein oder in Verbindung mit den oben erwähnten Buildern, insbesondere den Citrat- und/oder Succinatbuildern, um eine zusätzliche Builderaktivität vorzusehen. Eine solche Verwendung von Fettsäuren hat im allgemeine eine Verringerung der Schaumbildung zur Folge, was vom Hersteller berücksichtigt werden sollte.

[0124] In Situationen, wo Builder auf Phosphorbasis verwendet werden können, und insbesondere bei der Zubereitung von Stückformen, welche für Handwaschverfahren verwendet werden, können die verschiedenen Alkalimetallphosphate, wie die gut bekannten Natriumtripolyphosphate, Natriumpyrophosphate und Natriumorthophosphate, verwendet werden. Phosphonatbuilder, wie Ethan-1-hydroxy-1,1-diphosphonat, und andere bekannte Phosphonate (vgl. zum Beispiel US-Patente 3,159,581; 3,213,030; 3,422,021; 3,400,148 und 3,422,137) können ebenfalls verwendet werden.

Polymeres Schmutzabweisemittel

[0125] Zusätzlich zu den vorstehend erwähnten bevorzugten Schmutzabweisemitteln können bekannte polymere Schmutzabweisemittel, nachstehend "SRA", wahlweise in den erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen verwendet werden. Falls verwendet, umfassen SRA's im allgemeinen 0,01 bis 10,0 Gew.-%, typischer 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 3,0 Gew.-% der Zusammensetzungen.

[0126] Bevorzugte SRA's weisen typischerweise hydrophile Segmente auf, um die Oberfläche hydrophober Fasern, wie Polyester und Nylon, zu hydrophilieren, und hydrophobe Segmente, um sich auf hydrophoben Fasern abzuscheiden und daran bis zur Beendigung der Wasch- und Spülzyklen haften zu bleiben, wodurch sie

als ein Anker für die hydrophilen Segmente dienen. Dies kann ermöglichen, daß Flecken, die nach der Behandlung mit dem SRA auftreten, in späteren Waschverfahren leichter ausgespült werden können.

[0127] SRA's können eine Vielzahl von geladenen, z.B. anionischen oder auch kationischen, Spezies, vgl. US-4,956,447, erteilt am 11. September 1990 an Gosselink et al., sowie ungeladene, monomere Einheiten einschließen, und ihre Strukturen können linear, verzweigt oder auch sternförmig sein. Sie können Verkappungseinheiten einschließen, die insbesondere bei der Kontrolle des Molekulargewichts oder der Veränderung der physikalischen oder oberflächenaktiven Eigenschaften wirksam sind. Die Strukturen und Ladungsverteilungen können zur Anwendung bei unterschiedlichen Faser- oder Textilarten und für verschiedenartige Waschmittel- oder Waschmittelzusatzprodukte angepaßt werden.

[0128] Bevorzugte SRA's schließen oligomere Terephthalatester ein, welche typischerweise durch Verfahren hergestellt werden, die mindestens eine Umesterung/Oligomerisierung, oft mit einem Metallkatalysator, wie Titanium(IV)-alkoxid, einschließen. Solche Ester können unter Verwendung von zusätzlichen Monomeren hergestellt werden, die über eine, zwei, drei, vier oder mehr Positionen in die Esterstruktur eingebaut werden können, ohne natürlich eine stark vernetzte Gesamtstruktur zu bilden.

[0129] Geeignete SRA's schließen ein sulfoniertes Produkt eines im wesentlichen linearen Esteroligomers ein, welches aus einem oligomeren Estergrundgerüst von wiederkehrenden Terephthaloyl- und Oxyalkylenoxyeinheiten und Allyl-abgeleiteten, sulfonierten Endgruppen, welche kovalent an das Grundgerüst gebunden sind, besteht, wie zum Beispiel in US-4,968,451, 6. November 1990 an Scheibel J. J. und Gosselink E. P., beschrieben. Solche Esteroligomere können hergestellt werden durch: (a) Ethoxylierung eines Allylalkohols; (b) Umsetzung des Produkts von (a) mit Dimethylterephthalat ("DTM") und 1,2-Propylenglykol ("PG") in einem zweistufigen Umesterungs/Oligomerisierungsverfahren; und (c) Umsetzung des Produkts aus (b) mit Natriummetabisulfit in Wasser. Andere SBA's schließen die nichtionisch-endverkappten 1,2-Propylen/Polyoxyethylen-terephthalatpolyester von US-4,711,730, 8. Dezember 1987 an Gosselink et al., ein; zum Beispiel solche, die durch Umesterung/Oligomerisierung von Poly(ethylenglykol)methylether, DMT, PG und Poly(ethylenglykol) ("PEG") hergestellt werden. Andere Beispiele von SBA's umfassen: die teilweise oder vollständig anionisch-endverkappten, oligomeren Ester von US-4,721,580, 26. Januar 1988 an Gosselink, wie Oligomere aus Ethylenglykol ("EG"), PG, DMT und Na-3,6-Dioxa-8-hydroxyoctansulfonat; die nichtionisch-verkappten, oligomeren Blockpolyesterverbindungen von US-4,702,857, 27. Oktober 1987 an Gosselink, welche zum Beispiel aus DMT, Methyl(Me)-verkapptem PEG und EG und/oder PG hergestellt werden, oder eine Kombination aus DMT, EG und/oder PG, Me-verkapptem PEG und Na-Dimethyl-5-sulfoisophthalat; und die anionisch-, insbesondere Sulfoaroyl-endverkappten Terephthalatester von US-4,877,896, 31. Oktober 1989 an Maldonado, Gosselink et al.; wobei die Letzteren für SBA's typisch sind, die sowohl in Wäsche- als auch in Textilpflegeprodukten verwendbar sind, wobei ein Beispiel hiervon eine Esterzusammensetzung ist, die aus m-Sulfobenzoesäuremononatriumsalz, PG und DMT hergestellt wird und wahlweise, jedoch vorzugsweise, weiterhin zugesetztes PEG, z.B. PEG-3400, umfaßt.

[0130] SBA's umfassen auch: einfache copolymere Blöcke von Ethylenterephthalat oder Propylenterephthalat mit Polyethylenoxid- oder Polypropylenoxidterephthalat, vgl. US-3,959,230 an Hays, 25. Mai 1976, und US-3,893,929 an Basadur, 8. Juli 1975; Cellulosederivate, wie die Hydroxyethercellulosepolymere, welche als METHOCEL von Dow erhältlich sind; die C₁-C₄-Alkylcellulosen und C₄-Hydroxyalkylcellulosen, vgl. US-4,000,093, 28. Dezember 1976 an Nicol et al.; und die Methylcelluloseether mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad (Methyl) pro Anhydroglucoseeinheit von 1,6 bis 2,3 und einer Lösungsviskosität von 80 bis 120 mPa·s, gemessen bei 20°C als eine 2%ige wäßrige Lösung. Solche Materialien sind als METOLOSE SM100 und METOLOSE SM200 erhältlich, welche die Handelsbezeichnungen für von Shin-etsu Kagaku Kogyo KK hergestellte Methylcelluloseether sind.

[0131] Geeignete SBA's, welche durch hydrophobe Poly(vinylester)-Segmente gekennzeichnet sind, schließen Ppropfcopolymere von Poly(vinylester) ein, z.B. C₁-C₆-Vinylester, vorzugsweise Poly(vinylacetat), gepfropft auf Polyalkylenoxidgrundgrüste. Vgl. Europäische Patentanmeldung 0 219 048, veröffentlicht am 22. April 1987 von Kud et al. Im Handel erhältliche Beispiele schließen SOKALAN-SBA's ein, wie SOKALAN HP-22, das von BASF, Deutschland, erhältlich ist. Andere SBA's sind Polyester mit wiederkehrenden Einheiten, enthaltend 10–15 Gew.-% Ethylenterephthalat zusammen mit 80–90 Gew.-% Polyoxyethylenterephthalat, welches von einem Polyoxyethylenglykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 300–5.000 abgeleitet ist. Im Handel erhältliche Beispiele schließen ZELCON 5126 von Dupont und MILEASE T von ICI ein.

[0132] Ein anderes bevorzugtes SRA ist ein Oligomer der empirischen Formel (CAP)₂(EG/PG)₅(T)₅(SIP)₁, welches Terephthaloyl(T)-, Sulfoisophthaloyl(SIP)-, Oxyethylenoxy- und Oxy-1,2-propylen(EP/PG)-Einheiten

umfaßt und welches vorzugsweise mit Endkappen (CAP), vorzugsweise modifizierten Isethionaten, terminiert ist, wie in ein Oligomer, umfassend eine Sulfoisophthaloyleinheit, 5 Terephthaloyleinheiten, Oxyethylenoxy- und Oxy-1,2-propyleneinheiten in einem definierten Verhältnis, vorzugsweise 0,5:1 bis 10:1, und zwei Endkappeneinheiten, abgeleitet von Natrium-2-(2-hydroxyethoxy)ethansulfonat. Dieses SRA umfaßt vorzugsweise weiterhin 0,5 bis 20 Gew.-% des Oligomers eines die Kristallinität verringernden Stabilisators, zum Beispiel ein anionisches Tensid, wie lineares Natriumdodecylbenzolsulfonat, oder ein Vertreter, gewählt aus Xylol-, Cumol- und Toluolsulfonaten oder Mischungen hiervon, wobei diese Stabilisatoren oder modifizierenden Mittel in das Synthesegeräß eingebracht werden, wie in US-5,415,807, Gosselink, Pan, Kellett und Hall, erteilt am 16. Mai 1995, gelehrt ist. Geeignete Monomere für das obige SRA schließen Na-2-(2-hydroxyethoxy)ethansulfonat, DMT, Na-Dimethyl-5-sulfoisophthalat, EG und PG ein.

[0133] Eine weitere Gruppe von bevorzugten SRA's sind oligomere Ester, umfassend: (1) ein Grundgerüst, umfassend (a) mindestens eine Einheit, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Dihydroxysulfonaten, Polyhydroxysulfonaten, einer Einheit, die mindestens trifunktionell ist, wodurch Esterbindungen gebildet werden, welche ein verzweigtes Oligomergrundgerüst ergeben, und Kombinationen hiervon; (b) mindestens eine Einheit, die eine Terephthaloyleinheit ist; und (c) mindestens eine unsulfonierte Einheit, welche eine 1,2-Oxyalkylenoxyeinheit ist; und (2) eine oder mehrere Verkappungseinheiten, gewählt aus nichtionischen Verkappungseinheiten, anionischen Verkappungseinheiten, wie alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte, Isethionate, alkoxylierte Propansulfonate, alkoxylierte Propandisulfonate, alkoxylierte Phenolsulfonate, Sulfoaroylderivate und Mischungen hiervon. Bevorzugt werden Ester der empirischen Formel:



worin CAP, EG/PG, T und SIP wie oben definiert sind, (DEG) Di(oxyethylen)oxyeinheiten darstellt, (SEG) Einheiten, abgeleitet von dem Sulfoethylether von Glycerin, und verwandte Gruppeneinheiten bedeutet, (B) Verzweigungseinheiten darstellt, die mindestens trifunktionell sind, wodurch Esterbindungen gebildet werden, die ein verzweigtes Oligomergrundgerüst ergeben, x 1 bis 12 ist, y' 0,5 bis 25 ist, y'' 0 bis 12 ist, y''' 0 bis 10 ist, y' + y'' + y''' sich auf 0,5 bis 25 beläuft, z 1,5 bis 25 ist, z' 0 bis 12 ist; z + z' sich auf 1,5 bis 25 beläuft, q 0,05 bis 12 ist; m 0,01 bis 10 ist, und x, y', y'', y''', z, z', q und m die durchschnittliche Anzahl der Mole der entsprechenden Einheiten pro Mol des Esters wiedergeben, und wobei der Ester ein Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 5.000 aufweist.

[0134] Bevorzugte SEG- und CAP-Monomere für die obigen Ester schließen Na-2-(2,3-dihydroxypropoxy)ethansulfonat ("SEG"), Na-2-{2-(2-Hydroxyethoxy)ethoxy}ethansulfonat ("SE3") und dessen Homologe und Mischungen hiervon und die Produkte der Ethoxylierung und Sulfonierung von Allylalkohol ein. Bevorzugte SRA-Ester in dieser Klasse schließen das Produkt der Umesterung und Oligomerisierung von Natrium-2-{2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy}ethansulfonat und/oder Natrium-2-[2-{2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy}ethansulfonat, DMT, Natrium-2-(2,3-dihydroxypropoxy)ethansulfonat, EG und PG unter Verwendung eines geeigneten Ti(IV)-Katalysators ein und können als $(CAP)_2(T)_5(EG/PG)_{1,4}(SEG)_{2,5}(B)_{0,13}$ bezeichnet werden, worin CAP $(Na+O_3S[CH_2CH_2O]_{3,5})-$ ist und B eine Einheit aus Glycerin ist, und das Molverhältnis von EG/PG 1,7:1 beträgt, gemessen durch herkömmliche Gaschromatographie nach vollständiger Hydrolyse.

[0135] Weitere Klassen von SRA's umfassen: (I) nichtionische Terephthalate unter Verwendung von Diisocyanat-Kupplungsmitteln zur Verknüpfung von polymeren Esterstrukturen, vgl. US-4,201,824, Violland et al., und US-4,240,918, Lagasse et al.; und (II) SRA's mit Carboxylatendgruppen, welche hergestellt werden durch Zugabe von Trimellitsäureanhydrid zu bekannten SRA's, um Hydroxylendgruppen in Trimellitatester umzuwandeln. Bei der richtigen Katalysatorauswahl bildet das Trimellitsäureanhydrid Bindungen mit den Enden des Polymeren über einen Ester der isolierten Carbonsäure des Trimellitsäureanhydrids anstatt durch Öffnung der Anhydridbindung aus. Es können entweder nichtionische oder anionische SRA's als Ausgangsstoffe verwendet werden, solange sie Hydroxylendgruppen aufweisen, die verestert werden können. Vgl. US-4,525,524, Tung et al. Andere Klassen umfassen: (III) anionische SRA's auf Terephthalbasis der Urethan-verknüpften Variante, vgl. US-4,201,824, Violland et al.; (IV) Poly(vinylcaprolactam) und verwandte Copolymere mit Monomeren, wie Vinylpyrrolidon und/oder Dimethylaminoethylmethacrylat, einschließlich sowohl nichtionischen als auch kationischen Polymeren, vgl. US-4,579,681, Ruppert et al.; (V) Pffropfcopolymere, zusätzlich zu den SO-KALAN-Typen von BASF, welche durch Pffropfen von Acrylmonomeren auf sulfonierte Polyester hergestellt werden. Für diese SRA's wird geltend gemacht, daß sie eine ähnliche Schmutzabweise- und Antiredepositionsaktivität wie bekannte Celluloseether aufweisen: vgl. EP-279,134 A, 1988, an Rhone-Poulenc Chemie. Noch andere Klassen umfassen: (VI) Pffropfpolymere von Vinylmonomeren, wie Acrylsäure und Vinylacetat, auf Proteine, wie Caseine, vgl. EP-457,205 A an BASF (1991); und (VII) Polyester-Polyamid-SRA's, welche durch Kondensation von Adipinsäure, Caprolactam und Polyethylenglykol hergestellt werden, insbesondere

zur Behandlung von Polyamidgeweben, vgl. Bevan et al., DE-23 35 044 an Unilever N. V., 1974. Andere verwendbare SRA's sind in den US-Patenten 4,240,918; 4,787,989; und 4,525,524 beschrieben.

Komplexbildner

[0136] Die vorliegenden Waschmittelzusammensetzungen können auch wahlweise ein oder mehrere Eisen und/oder Mangan komplexierende Mittel enthalten. Solche Komplexbildner können gewählt sein aus der Gruppe, bestehend aus Aminocarboxylaten, Aminophosphonaten, polyfunktionell substituierten, aromatischen Komplexbildnern und Mischungen hiervon, alle wie nachstehend definiert. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, nimmt man an, daß der Vorteil dieser Materialien zum Teil auf ihre außergewöhnliche Fähigkeit zurückzuführen ist, Eisen- und Manganionen aus Waschlösungen durch die Bildung von löslichen Chelaten zu entfernen.

[0137] Als wahlweise Komplexbildner verwendbare Aminocarboxylate schließen Ethylendiamintetraacetate, N-Hydroxyethylethylendiamintriacetate, Nitrilotriacetate, Ethylendiamintetrapropionate, Triethylentetraaminhexaacetate, Diethylentriaminpentaacetate und Ethanoldiglycine, Alkalimetall-, Ammonium- und substituierte Ammoniumsalze hiervon und Mischungen hiervon ein.

[0138] Aminophosphonate sind zur Verwendung als Komplexbildner in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ebenfalls geeignet, wenn zumindest geringe Anteile an Phosphor insgesamt in Waschmittelzusammensetzungen erlaubt sind, und schließen Ethylendiaminetrakis(methylenphosphonate), wie DEQUEST, ein. Bevorzugt enthalten diese Aminophosphonate keine Alkyl- oder Alkenylgruppen mit mehr als etwa 6 Kohlenstoffatomen.

[0139] Polyfunktionell substituierte, aromatische Komplexbildner sind in den vorliegenden Zusammensetzungen ebenfalls verwendbar. Vgl. US-Patent 3,812,044, erteilt am 21. Mai 1974 an Connor et al. Bevorzugte Verbindungen dieses Typs in der Säureform sind Dihydroxydisulfobenzole, wie 1,2-Dihydroxy-3,5-disulfobenzol.

[0140] Ein bevorzugter biologisch abbaubarer Komplexbildner zur vorliegenden Verwendung ist Ethylendiamindisuccinat ("EDDS"), insbesondere das [S,S]-Isomer, wie in US-Patent 4,704,233, 3. November 1987 an Hartman und Perkins, beschrieben.

[0141] Falls verwendet, umfassen diese Komplexbildner im allgemeinen etwa 0,1 bis 10 Gew.-% der vorliegenden Waschmittelzusammensetzungen. Stärker bevorzugt, falls verwendet, umfassen die Komplexbildner 0,1 bis 3,0 Gew.-% solcher Zusammensetzungen.

Tonschmutzentfernungs/Antiredepositionsmittel

[0142] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch wahlweise wasserlösliche, ethoxylierte Amine mit Tonschmutzentfernungs- und Antiredepositionseigenschaften enthalten. Granuläre Waschmittelzusammensetzungen, die diese Verbindungen enthalten, enthalten typischerweise 0,01 bis 10,0 Gew.-% der wasserlöslichen ethoxylierten Amine; flüssige Waschmittelzusammensetzungen enthalten typischerweise 0,01 bis 5%.

[0143] Das am meisten bevorzugte Schmutzabweise- und Antiredepositionsmittel ist ethoxyliertes Tetraethylenpentin. Beispielhafte ethoxylierte Amine sind weiterhin in US-Patent 4,597,898, Vander Meer, erteilt am 1. Juli 1986, beschrieben. Eine andere Gruppe von bevorzugten Tonschmutzentfernungs/Antiredepositionsmitteln sind die in der Europäischen Patentanmeldung 111,965, Oh und Gosselink, veröffentlicht am 27. Juni 1984, offenbarten kationischen Verbindungen. Andere Tonschmutzentfernungs/Antiredepositionsmittel, welche verwendet werden können, schließen die in der Europäischen Patentanmeldung 111,984, Gosselink, veröffentlicht am 27. Juni 1984, offenbarten ethoxylierten Aminpolymere; die in der Europäischen Patentanmeldung 112,592, Gosselink, veröffentlicht am 4. Juli 1984, offenbarten zwitterionischen Polymere; und die in US-Patent 4,548,744, Connor, erteilt am 22. Oktober 1985, offenbarten Aminoxide ein. Andere Tonschmutzentfernungs/Antiredepositionsmittel, welche auf dem Fachgebiet bekannt sind, können ebenfalls in den vorliegenden Zusammensetzungen verwendet werden. Ein anderer Typ eines bevorzugten Antiredepositionsmittels schließt die Carboxymethylcellulose(CMC)-Materialien ein. Diese Materialien sind auf dem Fachgebiet gut bekannt.

Polymere Dispergiermittel

[0144] Polymere Dispergiermittel können vorteilhafterweise in Anteilen von 0,1 bis 7 Gew.-% in den vorliegenden Zusammensetzungen, insbesondere in Gegenwart von Zeolith- und/oder Schichtsilicat-Buildern, verwendet werden. Geeignete polymere Dispergiermittel schließen polymere Polycarboxylate und Polyethylenglykole ein, obwohl andere, welche auf dem Fachgebiet bekannt sind, ebenfalls verwendet werden können. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, man nimmt an, daß polymere Dispergiermittel die Waschmittelbuildergesamtleistungsfähigkeit bei der Verwendung in Verbindung mit anderen Buildern (einschließlich niedermolekulargewichtigen Polycarboxylaten) durch die Inhibierung des Kristallwachstums, die Schmutzteilchen lösende Peptisierung und Antiredeposition erhöhen.

[0145] Polymere Polycarboxylatmaterialien können durch Polymerisierung oder Copolymerisierung von geeigneten ungesättigten Monomeren, vorzugsweise in ihrer Säureform, hergestellt werden. Ungesättigte monomere Säuren, welche polymerisiert werden können, um geeignete polymere Polycarboxylate zu bilden, schließen Acrylsäure, Maleinsäure (oder Maleinsäureanhydrid), Fumarsäure, Itaconsäure, Aconitsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure und Methylenmalonsäure ein. Die Anwesenheit von monomeren Segmenten in den vorliegenden polymeren Polycarboxylaten, welche keine Carboxylatreste enthalten, wie Vinylmethylether, Styrol, Ethylen etc., ist geeignet, mit der Maßgabe, daß solche Segmente nicht mehr als etwa 40 Gew.-% ausmachen.

[0146] Besonders geeignete polymere Polycarboxylate können von Acrylsäure abgeleitet sein. Solche Polymere auf Acrylsäurebasis, welche hier verwendbar sind, sind die wasserlöslichen Salze von polymerisierter Acrylsäure. Das durchschnittliche Molekulargewicht solcher Polymere in der Säureform liegt vorzugsweise im Bereich von 2.000 bis 10.000, stärker bevorzugt 4.000 bis 7.000 und besonders bevorzugt 4.000 bis 5.000. Wasserlösliche Salze solcher Acrylsäurepolymere können zum Beispiel die Alkalimetall-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze einschließen. Lösliche Polymere dieses Typs sind bekannte Materialien. Die Verwendung von Polyacrylaten dieses Typs in Waschmittelzusammensetzungen wurde zum Beispiel bei Diehl, US-Patent Nr. 3,308,067, erteilt am 7. März 1967, offenbart.

[0147] Copolymere auf Acryl/Maleinsäurebasis können auch als eine bevorzugte Komponente des Dispergier-/Antiredepositionsmittels verwendet werden. Solche Materialien schließen die wasserlöslichen Salze von Copolymeren von Acrylsäure und Maleinsäure ein. Das durchschnittliche Molekulargewicht solcher Copolymere in der Säureform liegt vorzugsweise im Bereich von 2.000 bis 100.000, stärker bevorzugt 5.000 bis 75.000, besonders bevorzugt 7.000 bis 65.000. Das Verhältnis von Acrylat- zu Maleatsegmenten in solchen Copolymeren liegt im allgemeinen im Bereich von 30:1 bis 1:1, stärker bevorzugt 10:1 bis 2:1. Wasserlösliche Salze solcher Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere können zum Beispiel die Alkalimetall-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze einschließen. Lösliche Acrylat/Maleat-Copolymere dieses Typs sind bekannte Materialien, welche beschrieben sind in der Europäischen Patentanmeldung Nr. 66915, veröffentlicht am 15. Dezember 1982, sowie in EP-193,360, veröffentlicht am 3. September 1986, das auch solche Polymeren beschreibt, welche Hydroxypropylacrylat umfassen. Noch andere verwendbare Dispergiermittel schließen die Maleinsäure/Acrylsäure/Vinylalkohol-Terpolymere ein. Solche Materialien sind ebenfalls in EP-193,360 offenbart, einschließlich zum Beispiel das 45/45/10-Terpolymer aus Maleinsäure/Acrylsäure/Vinylalkohol.

[0148] Ein anderes polymeres Material, welches eingeschlossen sein kann, ist Polyethylenglykol (PEG). PEG kann die Leistungsfähigkeit eines Dispergiermittels zeigen sowie als ein Tonschmutzentfernungs-/Antiredepositionsmittel wirksam sein. Typische Molekulargewichte für diese Zwecke liegen im Bereich von 500 bis 100.000, vorzugsweise 1.000 bis 50.000, stärker bevorzugt 1.500 bis 10.000.

[0149] Polyaspartat- und Polyglutamat-Dispergiermittel können ebenfalls verwendet werden, insbesondere in Verbindung mit Zeolithbuildern. Dispergiermittel wie Polyaspartat weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht (Durchschnitt) von 10.000 auf.

Aufheller

[0150] Jegliche auf dem Fachgebiet bekannten optischen Aufheller oder andere Aufhellungs- oder Bleichmittel können in Anteilen von typischerweise 0,05 bis 1,2 Gew.-% in die vorliegenden Waschmittelzusammensetzungen eingebracht werden. Handelsübliche optische Aufheller, welche erfindungsgemäß nützlich sein können, können in Untergruppen eingeteilt werden, welche Derivate von Stilben, Pyrazolin, Cumarin, Carbonsäure, Methincyaninen, Dibenzothiphen-5,5-dioxid, Azolen, 5- und 6-gliedrigen Ringheterocyclen und anderen verschiedenen Mitteln einschließen, aber nicht notwendigerweise darauf begrenzt sind. Beispiele solcher Aufheller sind in "The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents", Zahradnik M., veröffentlicht

von John Wiley & Sons, New York (1982), offenbart.

[0151] Spezifische Beispiele von optischen Aufhellern, welche in den vorliegenden Zusammensetzungen verwendbar sind, sind die in US-Patent 4,790,856, erteilt an Wixon am 13. Dezember 1988, ausgewiesenen. Diese Aufheller schließen die PHORWHITE-Reihe von Aufhellern von Verona ein. Andere in dieser Referenz offenbarten Aufheller schließen Tinopal UNPA, Tinopal CBS und Tinopal 5BM, erhältlich von Ciba-Geigy; Artic White CC und Artic White CWD, erhältlich von Hilton-Davis, mit Sitz in Italien; die 2-(4-Strylphenyl)-2H-naphthol[1,2-d]triazole; 4,4'-Bis-(1,2,3-triazol-2-yl)-stilbene; 4,4'-Bis-(stryl)-biphenyle; und die Aminocumarine ein. Spezifische Beispiele dieser Aufheller schließen 4-Methyl-7-diethyl-aminocumarin, 1,2-Bis-(venzimidazol-2-yl)-ethylen, 1,3-Diphenylphrazoline; 2,5-Bis-(benzoxazol-2-yl)-thiophen; 2-Strylnaphth-[1,2-d]oxazol; und 2-(Stilben-4-yl)-2H-naphtho-[1,2]triazol ein. Vgl. auch US-Patent 3,646,015, erteilt am 29. Februar 1972 an Hamilton. Anionische Aufheller werden hier bevorzugt.

Schaumhemmstoffe

[0152] Verbindungen zur Verringerung oder zur Unterdrückung der Schaumbildung können in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingebracht werden. Die Schaumunterdrückung kann bei dem sogenannten "Hochkonzentrationsreinigungsverfahren", wie in US-4,489,455 und 4,489,574 beschrieben, und in Europäischen Frontlader-Waschmaschinen von besonderer Wichtigkeit sein.

[0153] Eine große Vielzahl von Materialien kann als Schaumhemmstoff verwendet werden, und Schaumhemmstoffe sind dem Fachmann gut bekannt. Vgl. zum Beispiel Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Auflage, Band 7, Seiten 430–447 (John Wiley & Sons, Inc., 1979). Eine Kategorie eines Schaumhemmstoffs von besonderem Interesse umfaßt Monocarbonsäuren und lösliche Salze hiervon. Vgl. US-Patent 2,954,347, erteilt am 27. September 1960 an Wayne St. John. Die als Schaumhemmstoff verwendeten Monocarbonsäuren und Salze hiervon weisen typischerweise Hydrocarbylketten mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen auf. Geeignete Salze schließen die Alkalimetallsalze, wie Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze, und Ammonium- und Alkanolammoniumsalze ein.

[0154] Die vorliegenden Waschmittelzusammensetzungen können auch Nichttensid-Schaumhemmstoffe enthalten. Diese schließen zum Beispiel hochmolekulargewichtige Kohlenwasserstoffe, wie Paraffin, Fettsäureester (z.B. Fettsäuretriglyceride), Fettsäureester von einwertigen Alkoholen, aliphatische C₁₈-C₄₀-Ketone (z.B. Stearon), etc. ein. Andere Schaumhemmstoffe schließen N-alkylierte Aminotriazine, wie Tri- bis Hexaalkylmelamine oder Di- bis Tetraalkyldiaminchlortriazine, gebildet als Produkte aus Cyanurchlorid mit 2 oder 3 Mol eines primären oder sekundären Amins mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, Propylenoxid und Monostearylphosphate, wie Monostearylalkoholphosphate, und Monostearyldialkalimetall (z.B. K, Na und Li)-phosphate und -phosphatester ein. Die Kohlenwasserstoffe, wie Paraffin und Halogenparaffin, können in flüssiger Form verwendet werden. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe sind bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck flüssig und weisen einen Fließpunkt im Bereich von -40°C bis 50°C und ein Siedepunktminimum von weniger als 110°C (Atmosphärendruck) auf. Die Verwendung von wachsartigen Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise mit einem Schmelzpunkt unter 100°C, ist ebenfalls bekannt. Die Kohlenwasserstoffe stellen eine bevorzugte Kategorie eines Schaumhemmstoffs für Waschmittelzusammensetzungen dar. Kohlenwasserstoff-Schaumhemmstoffe sind zum Beispiel in US-Patent 4,265,779, erteilt am 5. Mai 1981 an Gandolfo et al., beschrieben. Die Kohlenwasserstoffe schließlich folglich aliphatische, alicyclische, aromatische und heterocyclische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit 12 bis 70 Kohlenstoffatomen ein. Der in dieser Besprechung der Schaumhemmstoffe verwendete Begriff "Paraffin" soll Mischungen aus reinen Paraffinen und cyclischen Kohlenwasserstoffen einschließen.

[0155] Eine andere bevorzugte Kategorie von Nichttensid-Schaumhemmstoffen umfaßt Silicon-Schaumhemmstoffe. Diese Kategorie schließt die Verwendung von Polyorganosiloxanölen, wie Polydimethylsiloxan, Dispersionen oder Emulsionen von Polyorganosiloxanölen oder -harzen und Kombinationen von Polyorganosiloxan mit Silicateilchen, wobei das Polyorganosiloxan chemisch an das Silica absorbiert ist oder in dem Silica aufgeschmolzen ist, ein. Silicon-Schaumhemmstoffe sind auf dem Fachgebiet gut bekannt und sind zum Beispiel in US-Patent 4,265,779, erteilt am 5. Mai 1981 an Gandolfo et al., und der Europäischen Patentanmeldung Nr. 89307851.9, veröffentlicht am 7. Februar 1990 von Starch M. S., offenbart.

[0156] Andere Silicon-Schaumhemmstoffe sind in US-Patent 3,455,839 offenbart, welches Zusammensetzungen und Verfahren zum Entschäumen von wäßrigen Lösungen durch das Einbringen von kleinen Mengen an Polydimethylsiloxanfluids betrifft.

[0157] Mischungen aus Silicon und silanisiertem Silica sind zum Beispiel in der Deutschen Patentanmeldung DOS-21 24 526 beschrieben. Silicon-Entschäumungsmittel und -Schaumregulierungsmittel in granulären Waschmittelzusammensetzungen sind in US-Patent 3,933,672, Bartolotta et al., und in US-Patent 4,652,392 Baginski et al., erteilt am 24. März 1987, offenbart.

[0158] Ein beispielhafter Schaumhemmstoff auf Siliconbasis zur vorliegenden Verwendung ist eine schaumunterdrückende Menge eines Schaumregulierungsmittels, bestehend im wesentlichen aus:

- (i) einem Polydimethylsiloxanfluid mit einer Viskosität von 20 bis 1.500 cs bei 25°C;
- (ii) 5 bis 50 Teilen pro 100 Gewichtsteilen von (i) einem Siloxanharz, bestehend aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ -Einheiten und SiO_2 -Einheiten in einem Verhältnis von $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ -Einheiten zu SiO_2 -Einheiten von 0,6:1 bis 1,2:1; und
- (iii) 1 bis 20 Teilen pro 100 Gewichtsteilen von (i) einem festen Silicagel.

[0159] Bei den hier verwendeten bevorzugten Silicon-Schaumhemmstoffen besteht das Lösungsmittel für eine kontinuierliche Phase aus bestimmten Polyethylenglykolen oder Polyethylen-Polypropylenglykol-Copolymeren oder Mischungen hiervon (bevorzugt) oder Polypropylenglykol. Der primäre Silicon-Schaumhemmstoff ist verzweigt/vernetzt und vorzugsweise nicht linear.

[0160] Um diesen Punkt weiter zu veranschaulichen, typische flüssige Wäschewaschmittelzusammensetzungen mit kontrollierter Schaumbildung umfassen wahlweise 0,001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,7 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-%, des Silicon-Schaumhemmstoffs, welches umfaßt: (1) eine nichtwäßrige Emulsion eines primären Antischaummittels, das eine Mischung aus (a) einem Polyorganosiloxan, (b) einem harzartigen Siloxan oder einer ein Siliconharz erzeugenden Siliconverbindung, (c) einem feinverteilten Füllstoffmaterial und (d) einem Katalysator, um die Umsetzung der Mischungskomponenten (a), (b) und (c) zu beschleunigen, um Silanolate zu erzeugen, ist; (2) mindestens ein nichtionisches Silicon-Tensid; und (3) Polyethylenglykol oder ein Copolymer von Polyethylen-Polypropylenglykol mit einer Löslichkeit in Wasser bei Raumtemperatur von mehr als 2 Gew.-%; und ohne Polypropylenglykol. Ähnliche Mengen können in granulären Zusammensetzungen, Gelen, etc. verwendet werden. Vgl. auch US-Patente 4,978,471, Starch, erteilt am 18. Dezember 1990, und 4,983,316, Starch, erteilt am 8. Januar 1991; 5,288,431, Huber et al., erteilt am 22. Februar 1994; und US-Patente 4,639,489 und 4,749,740, Aizawa et al., in Spalte 1, Linie 46 bis Spalte 4, Linie 35.

[0161] Der vorliegende Silicon-Schaumhemmstoff umfaßt vorzugsweise Polyethylenglykol und ein Copolymer von Polyethylenglykol/Polypropylenglykol, alle mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von weniger als 1.000, vorzugsweise zwischen 100 und 800. Das Polyethylenglykol und die Polyethylen/Polypropylen-Copolymeren weisen hier eine Löslichkeit in Wasser bei Raumtemperatur von mehr als 2 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 5 Gew.-%, auf.

[0162] Das hier bevorzugte Lösungsmittel ist Polyethylenglykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von weniger als 1.000, stärker bevorzugt zwischen 100 und 800, besonders bevorzugt zwischen 200 und 400, und ein Copolymer von Polyethylenglykol/Polypropylenglykol, vorzugsweise PPG-200/PEG-300. Bevorzugt wird ein Gewichtsverhältnis zwischen 1:1 und 1:10, am meisten bevorzugt zwischen 1:3 und 1:6, von Polyethylenglykol zu dem Copolymer von Polyethylen-Polypropylenglykol.

[0163] Die hier verwendeten bevorzugten Silicon-Schaumhemmstoffe enthalten kein Polypropylenglykol, besonders mit einem Molekulargewicht von 4.000. Sie enthalten auch vorzugsweise keine Blockcopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid, wie PLURONIC L101.

[0164] Andere hier verwendbare Schaumhemmstoffe umfassen die sekundären Alkohole (z.B. 2-Alkylalkano-le) und Mischungen solcher Alkohole mit Siliconölen, wie die in US-4,798,679, -4,075,118 und EP-150,872 offenbarten Silicone. Die sekundären Alkohole schließen die C_6 - C_{16} -Alkylalkohole mit einer C_1 - C_{16} -Kette ein. Ein bevorzugter Alkohol ist 2-Butyloctanol, welcher von Condea unter dem Warenzeichen ISOFOL 12 erhältlich ist. Mischungen aus sekundären Alkoholen sind unter dem Warenzeichen ISALCHEM 123 von Enichem erhältlich. Gemischte Schaumhemmstoffe umfassen typischerweise Mischungen aus Alkohol + Silicon in einem Gewichtsverhältnis von 1:5 bis 5:1.

[0165] Für alle in Wäschewaschmaschinen zu verwendende Waschmittelzusammensetzungen gilt, daß sie nicht in einem Ausmaß Schaum bilden sollten, daß die Waschmaschine überschwemmen. Schaumhemmstoffe, falls verwendet, liegen vorzugsweise in einer "schaumunterdrückenden Menge" vor. Der Begriff "schaumunterdrückende Menge" bedeutet, daß der Hersteller der Zusammensetzung eine Menge dieses Schaumregulie-

rungsmittels wählen kann, welche den Schaum hinreichend kontrolliert, um ein geringschäumendes Wäsche-
waschmittel zur Verwendung in Wäschewaschmaschinen zu erhalten.

[0166] Die vorliegenden Zusammensetzungen umfassen im allgemeinen 0 bis 5% Schaumhemmstoff. Wenn Monocarbonsäuren und Salze hiervon als Schaumhemmstoffe verwendet werden, liegen sie typischerweise in Mengen von bis zu 5 Gew.-% der Waschmittelzusammensetzung vor. Vorzugsweise werden 0,5 bis 3% Fettmonocarboxylat-Schaumhemmstoff verwendet. Silicon-Schaumhemmstoffe werden typischerweise in Mengen von bis zu 2,0 Gew.-% der Waschmittelzusammensetzung verwendet, obwohl größere Mengen verwendet werden können. Dieser obere Grenzwert ist praktischer Natur, welcher hauptsächlich auf das Interesse, die Kosten minimal zu halten, und die Wirksamkeit geringer Mengen für eine wirksame Regulierung der Schaumbildung zurückzuführen ist. Vorzugsweise werden 0,01 bis 1% Silicon-Schaumhemmstoff, stärker bevorzugt 0,25 bis 0,5%, verwendet. So wie hier verwendet, schließen diese Gewichtsprozentwerte jedes Silica, das in Verbindung mit Polyorganosiloxan verwendet werden kann, sowie irgendwelche Zusatzmaterialien, die verwendet werden können, ein. Monostearylphosphat-Schaumhemmstoffe werden im allgemeinen in Mengen im Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-% der Zusammensetzung verwendet. Kohlenwasserstoff-Schaumhemmstoffe werden typischerweise in Mengen im Bereich von 0,01 bis 5,0% verwendet, obwohl höhere Anteile verwendet werden können. Die Alkohol-Schaumhemmstoffe werden typischerweise in 0,2–3 Gew.-% der fertigen Zusammensetzungen verwendet.

Textilweichmacher

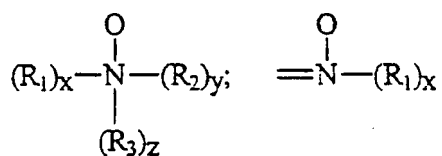
[0167] Verschiedene über das Waschen wirksame Textilweichmacher, insbesondere die Feinstmectitone von US-Patent 4,062,647, Storm und Nirschl, erteilt am 13. Dezember 1977, sowie andere auf dem Fachgebiet bekannte Weichmachertone, können wahlweise typischerweise in Anteilen von 0,5 bis 10 Gew.-% in den vorliegenden Zusammensetzungen verwendet werden, um Textilweichmachervorteile gleichzeitig mit einer Textilreinigung vorzusehen. Tonweichmacher können in Verbindung mit Amin- und kationischen Weichmachern verwendet werden, wie zum Beispiel in US-Patent 4,375,416, Crisp et al., 1. März 1983, und US-Patent 4,291,071, Harris et al., erteilt am 22. September 1981, offenbart.

Die Farbstoffübertragung inhibierende Mittel

[0168] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch ein oder mehrere Materialien einschließen, welche in der Inhibierung der Übertragung von Farbstoffen von einem Gewebe auf ein anderes während des Reinigungsverfahrens wirksam sind. Im allgemeinen schließen solche die Farbstoffübertragung inhibierenden Mittel Polyvinylpyrrolidon-Polymere, Polyamin-N-oxid-Polymere, Copolymere von N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylimidazol, Manganphthalocyanin, Peroxidasen und Mischungen hiervon ein. Falls verwendet, umfassen diese Mittel typischerweise etwa 0,01 bis 10 Gew.-% der Zusammensetzung, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-% und stärker bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-%.

[0169] Genauer enthalten die zur vorliegenden Verwendung bevorzugten Polyamin-N-oxid-Polymere Einheiten der folgenden Strukturformel: $R-A_x-P$, worin P eine polymerisierbare Einheit ist, an die eine N-O-Gruppe gebunden sein kann, oder die N-O-Gruppe kann einen Teil der polymerisierbaren Einheit bilden, oder die N-O-Gruppe kann an beide Einheiten gebunden sein; A eine der folgenden Strukturen ist: $-NC(O)-$, $-C(O)O-$, $-S-$, $-O-$ oder $-N=$; x 0 oder 1 ist; und R aliphatische, ethoxylierte aliphatische, aromatische, heterocyclische oder alicyclische Gruppen oder irgendeine Kombination hiervon ist, woran der Stickstoff der N-O-Gruppe gebunden sein kann, oder die N-O-Gruppe ist ein Teil dieser Gruppen. Bevorzugte Polyamin-N-oxide sind solche, worin R eine heterocyclische Gruppe ist, wie Pyridin, Pyrrol, Imidazol, Pyrrolidin, Piperidin und Derivate hiervon.

[0170] Die N-O-Gruppe kann durch die folgenden allgemeinen Strukturen wiedergegeben werden:



worin R_1 , R_2 und R_3 aliphatische, aromatische, heterocyclische oder alicyclische Gruppen oder Kombinationen hiervon sind; x, y und z 0 oder 1 sind; und der Stickstoff der N-O-Gruppe an irgendeine der vorstehend erwähnten Gruppen gebunden sein kann oder einen Teil dieser Gruppen bildet. Die Aminoxideinheit der Polyamin-N-oxide weist einen $pK_a < 10$, vorzugsweise einen $pK_a < 7$ und stärker bevorzugt einen $pK_a < 6$ auf.

[0171] Jedes Polymergrundgerüst kann verwendet werden, solange wie das gebildete Aminoxidpolymer waserlöslich ist und die Farbstoffübertragung inhibierende Eigenschaften besitzt. Beispiele geeigneter polymerer Grundgerüste sind Polyvinyle, Polyalkylene, Polyester, Polyether, Polyamid, Polyimide, Polyacrylate und Mischungen hiervon. Diese Polymere schließen Zufalls- oder Blockcopolymere ein, worin ein Monomertyp ein Amin-N-oxid ist und der andere Monomertyp ein N-Oxid ist. Die Amin-N-oxid-Polymere weisen typischerweise ein Verhältnis von Amin zu dem Amin-N-oxid von 10:1 bis 1:1.000.000 auf. Jedoch kann die Zahl der in dem Polyaminoxid-Polymer vorliegenden Aminoxidgruppen durch geeignete Copolymerisierung oder durch einen geeigneten N-Oxidationsgrad variiert werden. Die Polyaminoxide können in praktisch jedem Polymerisationsgrad erhalten werden. Typischerweise liegt das durchschnittliche Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 1.000.000; stärker bevorzugt 1.000 bis 500.000; am meisten bevorzugt 5.000 bis 100.000. Diese bevorzugte Klasse von Materialien kann als "PVNO" bezeichnet werden.

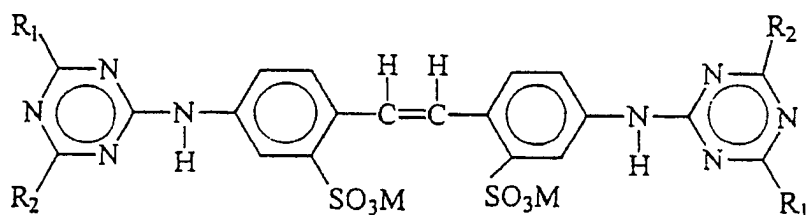
[0172] Das am meisten bevorzugte Polyamin-N-oxid, welches in den vorliegenden Waschmittelzusammensetzungen verwendbar ist, ist Poly-(4-vinylpyridin-N-oxid), das ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 50.000 und ein Verhältnis von Amin zu Amin-N-oxid von etwa 1:4 aufweist.

[0173] Copolymere von N-Vinylpyrrolidon- und N-Vinylimidazol-Polymeren (bezeichnet als Klasse als "PVP-VI") werden zur vorliegenden Verwendung ebenfalls bevorzugt. Vorzugsweise weist das PVPVI ein durchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 1.000.000, stärker bevorzugt 5.000 bis 200.000 und besonders bevorzugt 10.000 bis 20.000 auf. (Der durchschnittliche Molekulargewichtsbereich wird mittels Lichtstreuung bestimmt, wie bei Barth et al., Chemical Analysis, Bd. 113, "Modern Methods of Polymer Characterization" beschrieben ist.) Die PVPIV-Copolymeren weisen typischerweise ein Molverhältnis von N-Vinylimidazol zu N-Vinylpyrrolidon von 1:1 bis 0,2:1, stärker bevorzugt 0,8:1 bis 0,3:1 und besonders bevorzugt 0,6:1 bis 0,4:1 auf. Diese Copolymere können entweder linear oder verzweigt sein.

[0174] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch ein Polyvinylpyrrolidon ("PVP") mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 5.000 bis 400.000, vorzugsweise 5.000 bis 200.000 und stärker bevorzugt 5.000 bis 50.000 verwenden. PVP's sind dem Fachmann auf dem Waschmittelfachgebiet bekannt; vgl. zum Beispiel EP-A-262,897 und EP-A-256,696. PVP enthaltende Zusammensetzungen können auch Polyethylenglykol ("PEG") mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 500 bis 100.000, vorzugsweise 1.000 bis 10.000, enthalten. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis von PEG zu PVP auf ppm-Basis, freigesetzt in die Waschlösungen, 2:1 bis 50:1 und stärker bevorzugt 3:1 bis 10:1.

[0175] Die vorliegenden Waschmittelzusammensetzungen können auch wahlweise etwa 0,005 bis 5 Gew.-% bestimmter Arten von hydrophilen optischen Aufhellern enthalten, welche auch eine die Farbstoffübertragung inhibierende Wirkung vorsehen. Falls verwendet, umfassen die vorliegenden Zusammensetzungen vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-% solcher optischen Aufheller.

[0176] Die erfindungsgemäß verwendbaren hydrophilen optischen Aufheller sind solche der Strukturformel:



worin R_1 gewählt ist aus Anilino, N-2-Bis-hydroxyethyl und NH-2-Hydroxyethyl; R_2 gewählt ist aus N-2-Bis-Hydroxyethyl, N-2-Hydroxyethyl-N-methylamino, Morphilino, Chlor und Amino; und M ein salzbildendes Kation ist, wie Natrium oder Kalium.

[0177] Wenn in der obigen Formel R_1 Anilino ist, R_2 N-2-Bis-hydroxyethyl ist und M ein Kation ist, wie Natrium, dann ist der Aufheller 4,4'-Bis-[(4-anilino-6-(N-2-bis-hydroxyethyl)-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonsäure und Dinatriumsalz. Diese spezielle Aufhellerverbindung wird im Handel unter der Handelsbezeichnung Tinopal-UNPA-GX von der Ciba-Geigy Corporation vertrieben. Tinopal-UNPA-GX ist der bevorzugte hydrophile optische Aufheller, welcher in den vorliegenden Waschmittelzusammensetzungen verwendbar ist.

[0178] Wenn in der obigen Formel R_1 Anilino ist, R_2 N-2-Hydroxyethyl-N-2-methylamino ist und M ein Kation ist, wie Natrium, dann ist der Aufheller 4,4'-Bis-[(4-anilino-6-(N-2-hydroxyethyl-N-methylamino)-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonsäure, Dinatriumsalz. Diese spezielle Aufhellerverbindung wird im Handel

unter der Handelsbezeichnung Tinopal 5BM-GX von der Ciba-Geigy Corporation vertrieben.

[0179] Wenn in der obigen Formel R_1 Anilino ist, R_2 Morphilino ist und M ein Kation ist, wie Natrium, dann ist der Aufheller 4,4'-Bis-[(4-anilino-6-morphilino-s-triazin-2-yl)amino]-2,2'-stilbendisulfonsäure, Natriumsalz. Diese spezielle Aufhellerverbindung wird im Handel unter der Handelsbezeichnung Tinopal AMS-GX von der Ciba-Geigy Corporation vertrieben.

[0180] Die spezifischen optischen Aufhellerspezies, welche zur erfindungsgemäßen Verwendung gewählt werden, sehen besonders wirksame Leistungsvorteile hinsichtlich der Inhibierung der Farbstoffübertragung vor, wenn sie in Verbindung mit den oben beschriebenen, ausgewählten, polymeren, die Farbübertragung inhibierenden Mitteln verwendet werden. Die Kombination solcher ausgewählten polymeren Materialien (z.B. PVNO und/oder PVPVI) mit solchen ausgewählten optischen Aufhellern (z.B. Tinopal UNPA-GX, Tinopal 5BM-GX und/oder Tinopal AMS-GX) sieht eine wesentlich bessere Inhibierung der Farbstoffübertragung in wäßrigen Waschlösungen vor als eine dieser zwei Waschmittelzusammensetzungskomponenten, wenn sie allein verwendet werden. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, nimmt man an, daß solche Aufheller auf diese Weise wirksam sind, da sie eine hohe Affinität für Textilien in der Waschlösung haben und sich deshalb relativ schnell auf diesen Textilien abscheiden. Das Ausmaß, in dem sich die Aufheller auf Textilien in der Waschlösung abscheiden, kann durch einen Parameter definiert werden, welcher als "Exhaustionskoeffizient" bezeichnet wird. Der Exhaustionskoeffizient ist im allgemeinen das Verhältnis von a) des auf der Textilie abgeschiedenen Aufhellermaterials zu b) der anfänglichen Aufhellerkonzentration in der Waschlauge. Aufheller mit verhältnismäßig hohen Exhaustionskoeffizienten sind in Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung zur Inhibierung der Farbstoffübertragung die am besten geeignetsten.

[0181] Natürlich ist erkennbar, daß andere herkömmliche Arten von optischen Aufhellerverbindungen wahlweise in den vorliegenden Zusammensetzungen verwendet werden können, um herkömmliche Gewebe-"Leuchtkraft"-Vorteile anstatt eine wirkliche die Farbstoffübertragung inhibierende Wirkung vorzusehen. Ein solche Verwendung ist für Waschmittelzubereitungen üblich und gut bekannt.

Beispiel 1

Herstellung von PEI-1800, E₇

[0182] Die Ethoxylierung wird in einem 7,570 cm³ (2 Gallonen)-Edelstahl-Schüttelautoklaven durchgeführt, welcher für die Temperaturmessung und -kontrolle, Druckmessung, einen Unterdruck und eine Schutzgasspülung, die Probenentnahme und für die Einleitung von Ethylenoxid als Flüssigkeit ausgestattet ist. Eine 9 kg (~20 lb)-Netzflasche von Ethylenoxid (ARC) wird aufgestellt, um das Ethylenoxid in Form einer Flüssigkeit durch eine Pumpe an den Autoklaven abzugeben, wobei die Flasche auf eine Waage gestellt wird, so daß die Gewichtsänderung der Flasche überwacht werden konnte.

[0183] Eine 750 g-Portion Polyethylenimin (PEI) (Nippon Shokubai, Epomin SP-018 mit einem aufgeführten durchschnittlichen Molekulargewicht von 1.800, gleichzusetzen mit etwa 0,417 Mol Polymer und 17,4 Mol Stickstoff-Funktionen) wird zu dem Autoklaven zugegeben. Der Autoklav wird dann verschlossen und luftleer gepumpt (durch Anlegen eines Unterdrucks auf Minus 95 kNm⁻² (28" Hg), gefolgt von der Druckbeaufschlagung mit Stickstoff auf 1724 kNm⁻² (250 psia), dann Entlüften auf Atmosphärendruck). Die Inhalte des Autoklaven werden unter Anlegen eines Unterdrucks auf 130°C erhitzt. Nach etwa einer Stunde wird der Autoklav mit Stickstoff bis etwa 1720 kNm⁻² (250 psia) unter Köhlen des Autoklaven auf etwa 105°C beschickt. Ethylenoxid wird dann über die Zeit ununterbrochen zu dem Autoklaven zugegeben, während der Autoklavendruck, die Temperatur und die Ethylenoxid-Durchflußrate genau überwacht werden. Die Ethylenoxid-Pumpe wird abgestellt, und die Kühlung wird verwendet, um irgendeine Temperaturerhöhung zu begrenzen, die aus einer exothermen Reaktion resultiert. Die Temperatur wird zwischen 100 und 110°C gehalten, während sich der Gesamtdruck während des Verlaufs der Reaktion allmählich erhöhen konnte. Nachdem insgesamt 750 g Ethylenoxid in den Autoklaven eingetragen wurden (entsprechend ungefähr 1 Mol Ethylenoxid pro PEI-Stickstoff-Funktion), wird die Temperatur auf 110°C erhöht, und man läßt das Rührwerk des Autoklaven eine weitere Stunde rühren. Zu diesem Zeitpunkt wird ein Unterdruck angelegt, um jegliches zurückbleibende, nicht umgesetzte Ethylenoxid zu entfernen.

[0184] Anschließend wird der Unterdruck kontinuierlich angelegt, während der Autoklav unter Eintrag von 376 g 25%igem Natriummethoxid in einer Methanollösung (1,74 Mol, um eine Katalysatorbeladung von 10%, bezogen auf die PEI-Stickstoff-Funktionen, zu erhalten) auf etwa 50°C gekühlt wird. Die Methoxidlösung wird unter Unterdruck in den Autoklav eingesaugt und dann wird der Temperaturkontrollswert des Autoklaven auf

130°C erhöht. Eine Hilfseinrichtung wird verwendet, um die von dem Rührwerk verbrauchte Energie zu überwachen. Die Rührwerksenergie wird zusammen mit der Temperatur und dem Druck überwacht. Die Rührwerksenergie- und Temperaturwerte erhöhen sich allmählich, während das Methanol aus dem Autoklaven entfernt wird, und die Viskosität der Mischung nimmt zu und stabilisiert sich innerhalb von etwa 1 Stunde, was zeigt, daß der größte Teil des Methanols entfernt wurde. Die Mischung wird unter Unterdruck während weiteren 30 Minuten weiter erhitzt und gerührt.

[0185] Der Unterdruck wird aufgehoben, und der Autoklav wird auf 105°C gekühlt, während er mit Stickstoff bis 1724 kNm⁻² (250 psia) beschickt und dann bis Umgebungsdruck entlüftet wird. Der Autoklav wird bis 1379 kNm⁻² (200 psia) mit Stickstoff beschickt. Wieder wird Ethylenoxid wie vorher kontinuierlich zu dem Autoklaven zugegeben, während der Autoklavendruck, die Temperatur und die Ethylenoxid-Durchflußrate genau überwacht werden, wobei die Temperatur zwischen 100 und 110°C gehalten wird und irgendwelche Temperaturerhöhungen aufgrund einer exothermen Reaktion begrenzt werden. Nachdem die Zugabe von 4500 g Ethylenoxid (ergebend insgesamt 7 Mol Ethylenoxid pro Mol PEI-Stickstoff-Funktion) über mehrere Stunden erreicht wurde, wird die Temperatur auf 110°C erhöht und die Mischung wird eine weitere Stunde gerührt.

[0186] Das Reaktionsgemisch wird dann in mit Stickstoff durchspülten Behältern gesammelt und eventuell in einen 221-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit einer Heizung und einem Rührwerk, überführt. Der starke Alkali-Katalysator wird durch Zugabe von 167 g Methansulfonsäure (1,74 Mol) neutralisiert. Das Reaktionsgemisch wird dann durch Leiten von etwa 100 cu. ft. Schutzgas (Argon oder Stickstoff) durch eine Gasdispersionsfritte und durch das Reaktionsgemisch unter Rühren und Erhitzen der Mischung auf 130°C geruchsfrei gemacht.

[0187] Das Reaktionsendprodukt wird leicht gekühlt und in mit Stickstoff durchspülten Glasbehältern gesammelt.

[0188] Bei anderen Darstellungen werden die Neutralisierung und Geruchslosmachung in dem Reaktor vor der Entnahme des Produkts durchgeführt.

Beispiel 2

Quaternisierung von PEI-1800, E₇

[0189] Zu einem 500 ml-Erlenmeyerkolben, ausgestattet mit einem Magnetrührstäbchen, werden Polyethylenimin mit einem Molekulargewicht von 1.800, welches durch Ethoxylierung bis zu einem Grad von etwa 7 Ethylenoxyresten pro Stickstoff (PEI-1800, E₇) weiter modifiziert wird (207,3 g, 0,590 mol Stickstoff, hergestellt wie in Beispiel 1), und Acetonitril (120 g) zugegeben. Dimethylsulfat (28,3 g, 0,224 mol) wird in einer Portion zu der schnell gerührten Lösung zugegeben, danach wird der Kolben verschlossen und die Mischung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Acetonitril wird durch Rotationsverdampfen bei etwa 60°C, gefolgt von einem weiteren Abdestillierung des Lösungsmittels unter Verwendung einer Kugelrohr-Apparatur bei etwa 80°C, entfernt, wobei 220 g des erwünschten teilweise quaternisierten Materials in Form einer dunkelbraunen, viskosen Flüssigkeit erhalten werden. Das von einer Probe des Reaktionsprodukts erhaltene ¹³C-NMR (D₂O)-Spektrum zeigt das Vorhandensein einer Kohlenstoffresonanz bei ~58 ppm, was Dimethylsulfat entspricht. Das ¹H-NMR (D₂O)-Spektrum zeigt eine teilweise Verschiebung der Resonanz bei etwa 2,5 ppm für Methylen, die einem nichtquaternisierten Stickstoff benachbart sind, zu etwa 3,0 ppm. Dies steht im Einklang mit der erwünschten Quaternisierung von etwa 38% der Stickstoffatome.

Beispiel 3

Bildung des Aminoxids von PEI-1800, E₇

[0190] Zu einem 500 ml-Erlenmeyerkolben, ausgestattet mit einem Magnetrührstäbchen, werden Polyethylenimin mit einem Molekulargewicht von 1.800 und ethoxyliert bis zu einem Grad von etwa 7 Ethoxygruppen pro Stickstoff (PEI-1800, E₇) (209 g, 0,595 mol Stickstoff, hergestellt wie in Beispiel 1) und Wasserstoffperoxid (120 g als eine 30 Gew.-%-ige Lösung in Wasser, 1,06 mol) zugegeben. Der Kolben wird verschlossen, und nach einer anfänglich exothermen Reaktion wird die Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das von einer Probe des Reaktionsgemischs erhaltene ¹H-NMR (D₂O)-Spektrum zeigt eine vollständige Umwandlung. Die Resonanzen, welche auf Methylenprotonen zurückzuführen sind, die nichtoxidierten Stickstoffatomen benachbart sind, haben sich von der ursprünglichen Position bei ~2,5 ppm zu ~3,5 ppm verschoben. Zu der Reaktionslösung werden etwa 5 g 0,5% Pd auf Aluminiumoxidpellets zugegeben, und die Lösung wird bei Raumtem-

peratur etwa 3 Tage stehengelassen. Die Lösung wird getestet, und mit Hilfe eines Indikatorpapiers wurde festgestellt, daß sie für Peroxid negativ ist. Das so erhaltene Material wird geeigneterweise als eine 51,1%ige aktive Lösung in Wasser aufbewahrt.

Beispiel 4

Oxidation des quaternisierten PEI-1800, E₇

[0191] Zu einem 500 ml-Erlenmeyerkolben, ausgestattet mit einem Magnetrührstäbchen, werden Polyethylenimin mit einem Molekulargewicht von 1.800, welches durch Ethoxylierung bis zu einem Grad von 7 Ethylenoxyresten pro Stickstoff (PEI-1800, E₇) weiter modifiziert und anschließend mit Dimethylsulfat zu etwa 4,7% quaternisiert wird (121,7 g, ~0,32 mol oxidierbarer Stickstoff), Wasserstoffperoxid (40 g einer 50 Gew.-%-igen Lösung in Wasser, 0,588 mol) und Wasser (109,4 g) zugegeben. Der Kolben wird verschlossen, und nach einer anfänglich exothermen Reaktion wird die Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das von einer Probe des Reaktionsgemischs erhaltene ¹H-NMR (D₂O)-Spektrum zeigt, daß sich die Methylenpeaks bei 2,5–3,0 ppm zu ~3,5 ppm verschoben haben. Zu der Reaktionslösung werden ~5 g 0,5% Pd auf Aluminiumoxidpellets zugegeben, und die Lösung wird bei Raumtemperatur ~3 Tage stehengelassen. Die Lösung wird getestet, und mit Hilfe eines Indikatorpapiers wurde festgestellt, daß sie für Peroxid negativ ist. Das erwünschte Material wird erhalten, worin ~4,7% der Stickstoffatome quaternisiert und ~95,3% der Stickstoffatome zu Aminoxid oxidiert sind, und wird geeigneterweise als eine 46,5%ige Lösung in Wasser aufbewahrt.

[0192] Granuläre Zusammensetzungen werden zum Beispiel hergestellt durch Vereinigen der Granulagrundbestandteile (z.B. Tenside, Builder, Wasser etc.) in Form einer Aufschlämmung und Sprühtrocknen der so erhaltenen Aufschlämmung bis zu einem niedrigen Restfeuchtegehalt (5–12%). Die restlichen wasserfreien Bestandteile können in granulärer Pulverform mit den sprühetrockneten Granula in einer rotierenden Mischtrommel vermischt werden, und die flüssigen Bestandteile (z.B. Enzyme, Bindemittel und Parfüme) können auf die so erhaltenen Granula gesprüht werden, um die fertige Waschmittelzusammensetzung zu bilden. Erfindungsgemäße granuläre Zusammensetzungen können auch in "kompakter Form" vorliegen, d.h. sie können eine verhältnismäßig größere Dichte als herkömmliche granuläre Waschmittel aufweisen, d.h. 550 bis 950 g/l. In einem solchen Fall enthalten die erfindungsgemäßen granulären Waschmittelzusammensetzungen eine geringe Menge eines "anorganischen Füllstoffsalzes", verglichen mit herkömmlichen granulären Waschmitteln; typische Füllstoffsalze sind Erdalkalimetallsalze von Sulfaten und Chloriden, typischerweise Natriumsulfat; "kompakte" Waschmittel umfassen typischerweise nicht mehr als 10% Füllstoffsalz.

Beispiel 5

Herstellung von PEI-1200, E₇

[0193] Die Ethoxylierung wird in einem 7,570 cm³ (2 Gallonen)-Edelstahl-Schüttelautoklaven durchgeführt, welcher für die Temperaturmessung und -kontrolle, Druckmessung, einen Unterdruck und eine Schutzgasspülung, die Probenentnahme und für die Einleitung von Ethylenoxid als Flüssigkeit ausgestattet ist. Eine 9 kg (~20 lb)-Netzflasche von Ethylenoxid (ARC) wird aufgestellt, um das Ethylenoxid in Form einer Flüssigkeit durch eine Pumpe an den Autoklaven abzugeben, wobei die Flasche auf eine Waage gestellt wird, so daß die Gewichtsänderung der Flasche überwacht werden konnte.

[0194] Eine 750 g-Portion Polyethylenimin (PEI) (mit einem aufgeführten durchschnittlichen Molekulargewicht von 1.200, gleichzusetzen mit etwa 0,625 Mol Polymer und 17,4 Mol Stickstoff-Funktionen) wird zu dem Autoklaven zugegeben. Der Autoklav wird dann verschlossen und luftleer gepumpt (durch Anlegen eines Unterdrucks auf Minus 95 kNm⁻² (28" Hg), gefolgt von der Druckbeaufschlagung mit Stickstoff auf 1724 kNm⁻² (250 psia), dann Entlüften auf Atmosphärendruck). Die Inhalte des Autoklaven werden unter Anlegen eines Unterdrucks auf 130°C erhitzt. Nach etwa einer Stunde wird der Autoklav mit Stickstoff bis etwa 1724 kNm⁻² (250 psia) unter Köhlen des Autoklaven auf etwa 105°C beschickt. Ethylenoxid wird dann über die Zeit ununterbrochen zu dem Autoklaven zugegeben, während der Autoklavendruck, die Temperatur und die Ethylenoxid-Durchflußrate genau überwacht werden. Die Ethylenoxid-Pumpe wird abgestellt, und die Kühlung wird verwendet, um irgendeine Temperaturerhöhung zu begrenzen, die aus einer exothermen Reaktion resultiert. Die Temperatur wird zwischen 100 und 110°C gehalten, während sich der Gesamtdruck während des Verlaufs der Reaktion allmählich erhöhen konnte. Nachdem insgesamt 750 g Ethylenoxid in den Autoklaven eingetragen wurden (entsprechend ungefähr 1 Mol Ethylenoxid pro PEI-Stickstoff-Funktion), wird die Temperatur auf 110°C erhöht, und man läßt das Rührwerk des Autoklaven eine weitere Stunde rühren. Zu diesem Zeitpunkt wird ein Unterdruck angelegt, um jegliches zurückbleibende, nicht umgesetzte Ethylenoxid zu entfernen.

[0195] Anschließend wird der Unterdruck kontinuierlich angelegt, während der Autoklav unter Eintrag von 376 g 25%igem Natriummethoxid in einer Methanollösung (1,74 Mol, um eine Katalysatorbeladung von 10%, bezogen auf die PEI-Stickstoff-Funktionen, zu erhalten) auf etwa 50°C gekühlt wird. Die Methoxidlösung wird unter Unterdruck in den Autoklav eingesaugt und dann wird der Temperaturkontrollswert des Autoklaven auf 130°C erhöht. Eine Hilfseinrichtung wird verwendet, um die von dem Rührwerk verbrauchte Energie zu überwachen. Die Rührwerksenergie wird zusammen mit der Temperatur und dem Druck überwacht. Die Rührwerksenergie- und Temperaturwerte erhöhen sich allmählich, während das Methanol aus dem Autoklaven entfernt wird, und die Viskosität der Mischung nimmt zu und stabilisiert sich innerhalb von etwa 1 Stunde, was zeigt, daß der größte Teil des Methanols entfernt wurde. Die Mischung wird unter Unterdruck während weiteren 30 Minuten weiter erhitzt und gerührt.

[0196] Der Unterdruck wird aufgehoben, und der Autoklav wird auf 105°C gekühlt, während er mit Stickstoff bis 1724 kNm⁻² (250 psia) beschickt und dann bis Umgebungsdruck entlüftet wird. Der Autoklav wird bis 1379 kNm⁻² (200 psia) mit Stickstoff beschickt. Wieder wird Ethylenoxid wie vorher kontinuierlich zu dem Autoklaven zugegeben, während der Autoklavendruck, die Temperatur und die Ethylenoxid-Durchflußrate genau überwacht werden, wobei die Temperatur zwischen 100 und 110°C gehalten wird und irgendwelche Temperaturerhöhungen aufgrund einer exothermen Reaktion begrenzt werden. Nachdem die Zugabe von 4500 g Ethylenoxid (ergebend insgesamt 7 Mol Ethylenoxid pro Mol PEI-Stickstoff-Funktion) über mehrere Stunden erreicht wurde, wird die Temperatur auf 110°C erhöht und die Mischung wird eine weitere Stunde gerührt.

[0197] Das Reaktionsgemisch wird dann in mit Stickstoff durchspülten Behältern gesammelt und eventuell in einen 221-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit einer Heizung und einem Rührwerk, überführt. Der starke Alkali-Katalysator wird durch Zugabe von 167 g Methansulfonsäure (1,74 Mol) neutralisiert. Das Reaktionsgemisch wird dann durch Leiten von etwa 2,8 m³ (100 cu. ft.) Schutzgas (Argon oder Stickstoff) durch eine Gasdispersionsfritte und durch das Reaktionsgemisch unter Rühren und Erhitzen der Mischung auf 130°C geruchsfrei gemacht.

[0198] Das Reaktionsendprodukt wird leicht gekühlt und in mit Stickstoff durchspülten Glasbehältern gesammelt.

[0199] Bei anderen Darstellungen werden die Neutralisierung und Geruchslosmachung in dem Reaktor vor der Entnahme des Produkts durchgeführt.

[0200] Andere bevorzugte Beispiele, wie PEI-1200, E15, und PEI-1200, E20, können durch das obige Verfahren durch Anpassen der Reaktionszeit und der bei der Umsetzung verwendeten relativen Menge an Ethylenoxid hergestellt werden.

Beispiel 6

9,7%ige Quaternisierung von PEI-1200, E₇

[0201] Zu einem 500 ml-Erlenmeyerkolben, ausgestattet mit einem Magnetrührstäbchen, werden Poly(ethylenimin), MW 1.200, ethoxyliert bis zu einem Grad von 7 (248,4 g, 0,707 mol Stickstoff, hergestellt wie in Beispiel 5) und Acetonitril (Baker, 200 ml) zugegeben. Dimethylsulfat (Aldrich, 8,48 g, 0,067 mol) wird zu der schnell gerührten Lösung auf einmal zugegeben, danach wird der Kolben verschlossen und die Mischung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Acetonitril wird in einem Rotationsverdampfer bei ~60°C, gefolgt von einer Kugelrohr-Apparatur (Aldrich) bei ~80°C abgedampft, wobei ~220 g des erwünschten Materials in Form einer dunkelbraunen, viskosen Flüssigkeit erhalten werden. Das ¹³C-NMR (D₂O)-Spektrum zeigt das Vorhandensein eines Peaks bei ~58 ppm, was Dimethylsulfat entspricht. Ein ¹H-NMR (D₂O)-Spektrum zeigt die teilweise Verschiebung des Peaks bei 2,5 ppm (Methylene, gebunden an nichtquaternisierte Stickstoffatome) zu ~3,0 ppm.

Tabelle I
Granuläre Wäschewaschmittelzusammensetzungen

<u>Bestandteile</u>	<u>Gew.-%</u>			
	<u>7*</u>	<u>8*</u>	<u>9*</u>	<u>10*</u>
Lineares C ₁₂ -C ₁₅ -Alkylbenzolsulfonat	19,30	18,30	18,00	12,25
C ₂₅ -Ethoxyliertes (3)-Sulfat	--	--	1,50	--
NEODOL 45-7 ¹	0,90	0,93	0,90	0,91
C ₁₂ -C ₁₄ -Dimethylhydroxyethylammoniumchlorid	0,63	0,62	0,70	0,65
Kokosfettsäure	--	--	--	3,45
Talgfettsäure	--	--	--	2,40
Natriumtripolyphosphat	25,00	23,50	22,50	23,00
Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer	1,00	0,80	0,90	--
Natriumcarbonat	5,00	4,80	5,00	5,00
Natriumsilicat	7,60	7,70	7,60	7,50
Savinase (4T)	0,60	0,57	0,60	0,60
Termamyl (60T)	0,36	0,34	0,36	0,36
Lipolase (100T)	0,15	0,14	0,10	0,15
Carezyme (1T)	0,20	0,19	0,20	0,20
Diethylentriaminpentamethylphosphonsäure (DETAPMPA)	0,50	0,70	0,60	0,50
Carboxymethylcellulose	0,30	0,28	0,78	0,50
Polyamin-Dispergiermittel ²	0,30	0,30	0,25	0,25
Schmutzabweisemittel ³	0,14	0,13	0,20	0,13
Bleichmittel ⁴	0,0015	0,0017	0,0015	0,0015

Optischer Aufheller	0,20	0,20	0,16	0,17
Magnesiumsulfat	0,66	0,65	0,80	0,66
Begleitstoffe und Wasser	Rest	Rest	Rest	Rest

nicht innerhalb des Umfangs der Ansprüche

¹C₄₅-Ethoxylierter (7)-Alkohol, wie von Shell Oil Co. vertrieben.

²Wie vorstehend in Beispiel 1 beschrieben.

³Schmutzabweisemittel, wie in US-5,415,807, Gosselink et al., erteilt am 16. Mai 1995, offenbart.

⁴Zinkphthalocyaninsulfonat-Photobleiche gemäß US-Patent 4,033,718, Holcombe et al., erteilt am 5. Juli 1977.

[0202] Die erfindungsgemäßen Wäschewaschmittelzusammensetzungen umfassen auch Persauerstoffbleichen und Bleichaktivatoren, wie nachstehend in Tabelle II veranschaulicht ist.

Tabelle II

Granuläre Wäschewaschmittelzusammensetzungen umfassend Sauerstoffbleiche

<u>Bestandteile</u>	<u>Gew.-%</u>			
	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>
Lineares C ₁₂ -C ₁₅ -Alkylbenzolsulfonat	19,30	16,40	18,00	13,00
C ₂₅ -Ethoxyliertes (3)-Sulfat	--	--	1,50	--
NEODOL 45-7 ¹	0,90	0,84	0,90	0,91
C ₁₂ -C ₁₄ -Dimethylhydroxyethylammoniumchlorid	0,63	0,54	0,70	0,65
Kokosfettsäure	--	--	--	3,45
Talgfettsäure	--	--	--	2,40
Natriumtripolyphosphat	25,00	20,50	22,50	23,00
Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer	1,00	0,60	0,90	--
Natriumcarbonat	5,00	4,25	5,00	5,00
Natriumsilicat	7,60	7,00	7,60	7,50
Savinase (4T)	0,60	0,51	0,60	0,60
Termamyl (60T)	0,36	0,30	0,36	0,36
Lipolase (100T)	0,15	0,13	0,10	0,15
Carezyme (1T)	0,20	0,17	0,20	0,20
Diethylentriaminpentamethylphosphonsäure (DETAPMPA)	0,50	0,60	0,60	0,50
Carboxymethylcellulose	0,30	0,25	--	--
Polyamin-Dispergiermittel ²	0,30	0,30	0,25	0,25
Schmutzabweisemittel ³	0,14	0,11	2,20	2,5
NOBS	1,00	1,00	1,00	1,15

Natriumperboratmonohydrat	3,30	3,30	3,50	3,60
Optischer Aufheller	0,20	0,16	0,14	0,13
Magnesiumsulfat	0,66	0,60	0,80	0,66
Begleitstoffe und Wasser	Rest	Rest	Rest	Rest

1. C₄₅-Ethoxylierter (7)-Alkohol, wie von Shell Oil Co. vertrieben.
2. Wie vorstehend in Beispiel 4 beschrieben.
3. Schmutzabweisemittel, wie in US-5,415,807, Gosselink et al., erteilt am 16. Mai 1995, offenbart.

Anwendungsverfahren

[0203] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Waschen von Textilien, wobei ein verbesserter Schmutzlösevorteil erhalten wird. Ein solches Verfahren umfaßt das Kontaktieren dieser Textilien mit einer wäßrigen Waschlauge, welche aus einer wirksamen Menge der vorstehend beschriebenen Waschmittelzusammensetzungen gebildet wird. Das Kontaktieren der Textilien mit der Waschlauge erfolgt im allgemeinen unter Bedingungen des Bewegens.

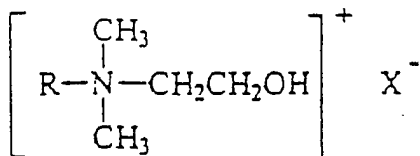
[0204] Das Bewegen wird für eine gute Reinigung vorzugsweise in einer Waschmaschine vorgesehen. An das Waschen schließt sich vorzugsweise das Trocknen der feuchten Textilien in einem herkömmlichen Wäschetrockner an. Eine wirksame Menge der Waschmittelzusammensetzung (entweder in flüssiger oder granu-

lärer Form) in der wäßrigen Waschlauge in der Waschmaschine beträgt vorzugsweise 500 bis 7.000 ppm, stärker bevorzugt 1.000 bis 3.000 ppm.

Patentansprüche

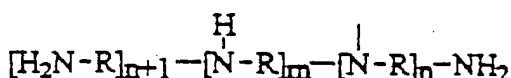
1. Waschmittelzusammensetzung, umfassend

a) mindestens 0,01 Gew.-% eines kationischen Tensids der Formel



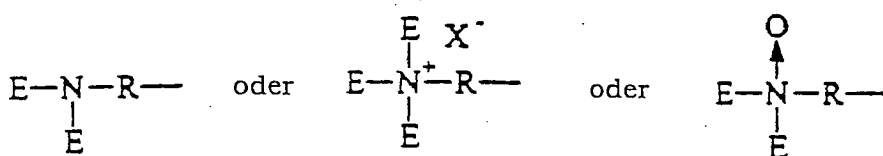
worin R C₁₂-C₁₄-Alkyl ist und X ein wasserlösliches Anion ist;

b) mindestens 0,01 Gew.-% eines wasserlöslichen oder -dispergierbaren, modifizierten Polyamin-Schmutzdispergiermittels, umfassend ein Polyamingrundgerüst entsprechend der Formel:

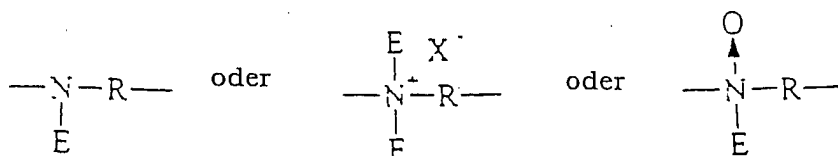


mit einem modifizierten Polyamin der Formel V_(n+1)W_mY_nZ, wobei das Polyamingrundgerüst vor der Modifizierung ein Molekulargewicht von größer als 200 Daltons aufweist, wobei

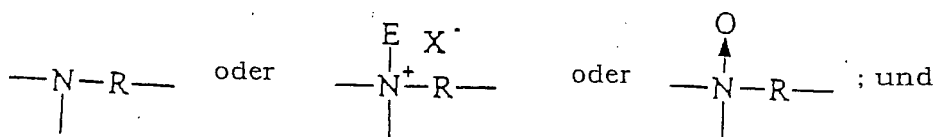
i) V-Einheiten Endeinheiten sind der Formel:



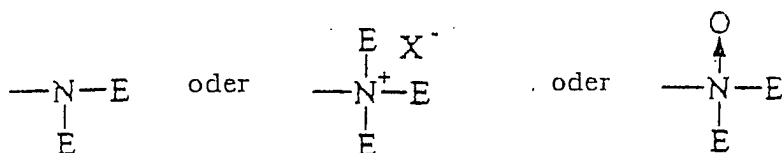
ii) W-Einheiten Grundgerüsteinheiten sind der Formel:



iii) Y-Einheiten Verzweigungseinheiten sind der Formel:



iv) Z-Einheiten Endeinheiten sind der Formel:



worin Grundgerüstverbindungs-R-Einheiten C₂-C₁₂-Alkylen sind; E-Einheiten gewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, C₁-C₂₂-Alkyl, -(CH₂)_pCO₂M, -(CH₂)_qSO₃M, -CH(CH₂CO₂M)CO₂M, -(CH₂)_pPO₃M, -(R¹O)_xB, und Mischungen hiervon; am meisten bevorzugt -(R¹O)_xB; mit der Maßgabe, daß wenn irgendeine E-Einheit eines Stickstoffs Wasserstoff ist, der Stickstoff nicht ebenso ein N-Oxid ist; B Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, -(CH₂)_qSO₃M, -(CH₂)_p-CO₂M, -(CH₂)_q-(CHSO₃M)CH₂SO₃M, -(CH₂)_q(CHSO₂M)CH₂-SO₃M, -(CH₂)_pPO₃M, -PO₃M, und Mischungen hiervon ist, vorzugsweise Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, -(CH₂)_qSO₃M, -(CH₂)_q(CHSO₃M)CH₂SO₃M, -(CH₂)_q(CHSO₂M)CH₂SO₃M, und Mischungen hiervon ist, weiter vorzugsweise Wasserstoff, -(CH₂)_qSO₃M und Mischungen hiervon ist, am meisten bevorzugt Wasserstoff ist; mit der Maßgabe, daß mindestens ein Grund-

gerüst-Stickstoff quaternisiert ist; M Wasserstoff oder ein wasserlösliches Kation in ausreichender Menge ist, um dem Ladungsgleichgewicht zu genügen; X ein wasserlösliches Anion ist; m den Wert von 4 bis 400 hat; n den Wert von 0 bis 200 hat; p den Wert von 1 bis 6 hat; q den Wert von 0 bis 6 hat; r den Wert von 0 oder 1 hat; w den Wert von 0 oder 1 hat; x den Wert von 1 bis 100 hat; y den Wert von 0 bis 100 hat; z den Wert 0 oder 1 hat; und

c) Bleichmittel; und

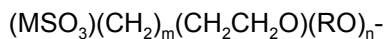
d) als Rest Träger und Zusatzbestandteile.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Zusatzbestandteile aus der Gruppe gewählt sind, bestehend aus Buildern, optischen Aufhellern, Bleichverstärkern, Bleichaktivatoren, Schmutzabweisungspolymeren, Farbstoffübertragungsmitteln, Dispergiermitteln, Enzymen, Schaumunterdrückern, Farbstoffen, Parfüms, Färbemitteln, Füllstoffsalzen, Hydrotropen und Mischungen hiervon.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 und/oder 2, umfassend weiterhin ein Schmutzabweisungsmittel, gewählt aus:

A) mindestens 10 Gew.-% eines im wesentlichen linearen, sulfonierten Polyethoxy/propoxy-Endkappenesters mit einem Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 8000; wobei der Ester, auf Molbasis, im wesentlichen besteht aus:

i) 1 bis 2 Molen sulfonierten Polyethoxy/propoxy-Endkappeneinheiten der Formel:



worin M ein salzbildendes Kation ist, wie Natrium von Tetraalkylammonium, m 0 oder 1 ist, R Ethylen, Propylen und Mischungen hiervon ist; und n 0 bis 2 ist; und Mischungen hiervon;

ii) 0,5 bis 66 Molen Einheiten, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus:

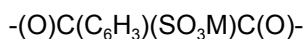
a) Oxyethylenoxyeinheiten;

b) einer Mischung aus Oxyethylenoxy- und Oxy-1,2-propylenoxyeinheiten, wobei die Oxyethylenoxyeinheiten in einem Molverhältnis von Oxyethylenoxy zu Oxy-1,2-propylenoxy im Bereich von 0,5:1 bis 10:1 vorliegen; und

c) eine Mischung aus a) oder b) mit Poly(oxyethylen)oxyeinheiten mit einem Polymerisationsgrad von 2 bis 4; mit der Maßgabe, daß wenn die Poly(oxyethylen)oxyeinheiten einen Polymerisationsgrad von 2 haben, das Molverhältnis von Poly(oxyethylen)oxyeinheiten zu gesamten Gruppe ii)-Einheiten im Bereich von 0:1 bis 0,33:1 liegt; und wenn die Poly(oxyethylen)oxyeinheiten einen Polymerisationsgrad von 3 aufweisen, das Molverhältnis von Poly(oxyethylen)oxyeinheiten zu gesamten Gruppe ii)-Einheiten im Bereich von 0:1 bis 0,22:1 liegt; und wenn die Poly(oxyethylen)oxyeinheiten einen Polymerisationsgrad von gleich 4 aufweisen, das Molverhältnis von Poly(oxyethylen)oxyeinheiten zu gesamten Gruppe ii)-Einheiten im Bereich von 0:1 bis 0,14:1 liegt;

iii) 1,5 bis 40 Molen Terephthaloyleinheiten; und

iv) 0 bis 26 Molen 5-Sulfophthaloyleinheiten der Formel:



worin M ein salzbildendes Kation ist; und

B) 0,5 bis 20 Gew.-% des Esters eines oder mehrerer die Kristallisation reduzierender Stabilisatoren.

4. Verfahren zum Reinigen von Textilien, wobei das Verfahren den Schritt des Kontaktierens einer Textilie, welche zu reinigen ist, mit einer wäßrigen Lösung umfaßt, die eine Waschmittelzusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3 enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen