



(11) **EP 3 280 788 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
20.02.2019 Patentblatt 2019/08

(51) Int Cl.:
C11D 1/22 (2006.01) C11D 3/37 (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16712356.1**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2016/056986

(22) Anmeldetag: **31.03.2016**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2016/162254 (13.10.2016 Gazette 2016/41)

(54) **WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL MIT POLYMEREM WIRKSTOFF**

DETERGENTS AND CLEANING PRODUCTS CONTAINING A POLYMER ACTIVE INGREDIENT
DÉTERGENTS ET PRODUITS DE NETTOYAGE À PRINCIPE ACTIF POLYMÈRE

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

(30) Priorität: **10.04.2015 DE 102015004399**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.02.2018 Patentblatt 2018/07

(73) Patentinhaber:
• **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)
• **Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.**
80686 München (DE)

(72) Erfinder:
• **HELLMUTH, Hendrik**
40237 Düsseldorf (DE)

- **LUNEAU, Benoit**
40885 Ratingen (DE)
- **BODE, Nicole**
40212 Düsseldorf (DE)
- **SCHULZ, Alexander**
40223 Düsseldorf (DE)
- **BUHL, Andreas**
40764 Langenfeld (DE)
- **WILLEMSSEN, Yvonne**
41352 Korschenbroich (DE)
- **LASCHEWSKY, André**
14469 Potsdam (DE)
- **WISCHERHOFF, Erik**
14469 Potsdam (DE)
- **PÄCH, Michael**
14471 Potsdam (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 2 272 942 WO-A1-97/34947
US-A- 3 671 502 US-A1- 2009 197 791

EP 3 280 788 B1

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Betain-Einheiten aufweisender Polymere zur Verstärkung der Primärwaschkraft von Wasch- oder Reinigungsmitteln beim Waschen von Textilien oder Reinigen harter Oberflächen gegenüber insbesondere öl- und/oder fetthaltigen Anschmutzungen, und Wasch- und Reinigungsmittel, welche derartige Polymere enthalten.

[0002] Waschmittel enthalten neben den für den Waschprozess unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschlfsstoffe zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Farbübertragungsinhibitoren umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, deren Anwesenheit die Waschkraft von Tensiden verstärkt, ohne dass sie in der Regel selbst ein ausgeprägtes tensidisches Verhalten aufzuweisen müssen. Gleiches gilt sinngemäß auch für Reinigungsmittel für harte Oberflächen. Derartige Substanzen werden oft als Waschkraftverstärker oder wegen ihrer besonders ausgeprägten Wirkung gegenüber öl- oder fettbasierten Anschmutzungen als "Fat booster" bezeichnet.

[0003] Aus der internationalen Patentanmeldung WO 01/57171 A1 sind Wasch- oder Nachspülmittel bekannt, die neben Tensid Copolymere aus anionischen und kationischen Monomeren sowie gegebenenfalls zusätzlich nichtionischen Monomeren enthalten.

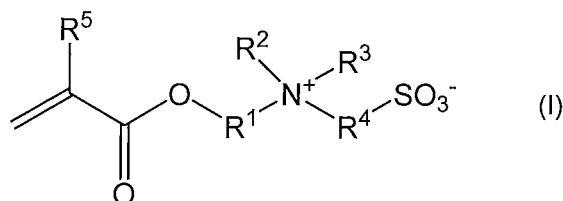
[0004] Aus der internationalen Patentanmeldung WO 00/56849 A1 ist die farb- und formerhaltende Wirkung kationisch geladener Polymere beim Waschen von Textilien bekannt.

[0005] Die soil-release-Wirkung von Block-Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten Monomeren und Alkylenoxiden, Alkylenglykolen oder cyclischen Ethern ist aus der internationalen Patentanmeldung WO 03/054044 A2 bekannt.

[0006] Die internationale Patentanmeldung WO 03/066791 A1 beschreibt an Substratoberflächen assoziierte Polymere, die zu mindestens 1 Mol-% aus Amidgruppen-haltigen Monomeren bestehen.

[0007] Überraschenderweise wurde gefunden, dass Polymere mit sich von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren ableitenden Sulfobetaineinheiten besonders gute die Primärwaschkraft verstärkende Eigenschaften haben.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Polymeren, erhältlich durch Copolymerisation von (A) mindestens 1 Hydroxyalkylacrylsäureester und/oder Hydroxyalkylmethacrylsäureester mit (B) mindestens 1 Ester der allgemeinen Formel (I),



in der R¹ und R⁴ unabhängig voneinander für jeweils eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen, R² und R³ unabhängig voneinander für jeweils eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen und R⁵ für H oder eine Methylgruppe steht, zur Verstärkung der Primärwaschkraft von Wasch- oder Reinigungsmitteln beim Waschen von Textilien oder beim Reinigen harter Oberflächen gegenüber insbesondere öl- und/oder fetthaltigen Anschmutzungen.

[0009] Die erfindungswesentlichen Polymere sind durch radikalische Copolymerisation von (A) Hydroxyalkylacryl- und/oder -methacrylsäureestern mit (B) ethylenisch ungesättigten Säureestern von Sulfoalkylammoniumbetain-Einheiten tragenden Alkoholen, die als blockweise oder bevorzugt statistische Copolymerisation durchgeführt werden kann, zugänglich. Sie weisen außer den Einheiten A und B keine anderen Einheiten auf, wobei herstellungsbedingt an den Polymerenden aus dem Radikalstarter stammende Einheiten anwesend sein können.

[0010] Im erfindungswesentlichen Polymer liegen die Einheiten A und B in Molverhältnissen im Bereich von 1:99 bis 99:1, vorzugsweise von 75:25 bis 25:75, und besonders bevorzugt von etwa 50:50 vor. Der polymere Wirkstoff weist vorzugsweise ein mittleres Molekulargewicht (hier und im Folgenden bei mittleren Molekulargewichtsangaben: Zahlenmittel) im Bereich von 1000 g/mol bis 300000 g/mol, insbesondere von 2000 g/mol bis 100000 g/mol auf.

[0011] Zu den bevorzugten Hydroxyalkylestern (A) gehören Hydroxymethylacrylsäureester, 2-Hydroxyethylacrylsäureester, 2-Hydroxypropylacrylsäureester, 3-Hydroxypropylacrylsäureester, 2-Hydroxybutylacrylsäureester, 4-Hydroxybutylacrylsäureester, 6-Hydroxyhexylacrylsäureester, 2-Hydroxy-1-methylethylacrylsäureester, 1-Hydroxyethylacrylsäureester, 1,2-Dihydroxyethylacrylsäureester, Hydroxymethylmethacrylsäureester, 2-Hydroxyethylmethacrylsäureester, 2-Hydroxypropylmethacrylsäureester, 3-Hydroxypropylmethacrylsäureester, 2-Hydroxybutylmethacrylsäureester, 4-Hydroxybutylmethacrylsäureester, 6-Hydroxyhexylmethacrylsäureester, 2-Hydroxy-1-methylethylmethacrylsäureester, 1-Hydroxyethylmethacrylsäureester, 1,2-Dihydroxyethylmethacrylsäureester, und Mischungen aus mindestens zweien

dieser Verbindungen. Bei den Hydroxyalkylestern (A) handelt es sich vorzugsweise um Ester der Methacrylsäure, wobei 2-Hydroxyethylmethacrylsäureester besonders bevorzugt, allein oder in genannten Mischungen, ist.

[0012] In den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ist R⁵ vorzugsweise eine Methylgruppe. Zu den bevorzugten ethylenisch ungesättigten Säureestern von Sulfoalkylammoniumbetain-Einheiten tragenden Alkoholen (B) gehört

N-(2-(Methacroyloxyethyl)-N,N-dimethyl-N-(3-sulfopropyl)-ammoniumbetain.

[0013] Wenn man ein erfindungswesentliches Polymer zusammen mit linearem Alkylbenzolsulfonat in Wasser einbringt, beobachtet man im Bereich der kritischen Micellbildungskonzentration (von ca. 0,1 g/l) eine Erhöhung der Oberflächenspannung in Anwesenheit des Polymers im Vergleich zur gleichen Konzentration des Tensids in Abwesenheit des Polymers. Ohne an diese Theorie gebunden sein zu wollen lässt dies die Annahme zu, dass bei Anwesenheit des Polymers durch Bildung eines reinigungsaktiven Tensid-Polymer-Aggregats mehr Tensid in der Lösung und somit weniger Tensid an der Wasser-Luft-Grenzfläche vorhanden ist und damit die Oberflächenspannung sich erhöht. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung einer Kombination aus Polymeren aus den genannten Einheiten A und B und Alkylbenzolsulfonat mit linearen C₇₋₁₅-Alkylgruppen, insbesondere linearen C₉₋₁₃-Alkylgruppen, zur Verstärkung der Primärwaschkraft von Wasch- oder Reinigungsmitteln beim Waschen von Textilien oder beim Reinigen harter Oberflächen gegenüber insbesondere öl- und/oder fetthaltigen Anschmutzungen. Die Alkylbenzolsulfonate besitzen Gegenkationen aus der Gruppe der Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen, wobei Natrium-, Kalium, NH₄⁺- und/oder N(R¹)₄⁺-Ionen mit R¹ = Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl und/oder C₂₋₄-Hydroxyalkyl bevorzugt sind. In diesen Kombinationen liegt das Gewichtsverhältnis von linearem Alkylbenzolsulfonat zu erfindungswesentlichem Polymer vorzugsweise im Bereich von 20:1 bis 1:1, insbesondere von 8:1 bis 2:1.

[0014] Der Einsatz des erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffs führt zu einer signifikant besseren Ablösung von insbesondere Fett- und Kosmetik-Anschmutzungen auf harten Oberflächen und auf Textilien, auch solchen aus Baumwolle oder mit einem Anteil von Baumwolle, als dies bei Verwendung bisher für diesen Zweck bekannter Verbindungen der Fall ist. Alternativ können bei gleich bleibendem Fettablösevermögen signifikante Mengen an Tensiden eingespart werden.

[0015] Die erfindungsgemäße Verwendung kann im Rahmen eines Wasch- oder Reinigungsprozesses derart erfolgen, dass man das erfindungswesentliche Polymer einer wasch- oder reinigungsmittelhaltigen wässrigen Flotte zusetzt oder es vorzugsweise als Bestandteil eines Wasch- oder Reinigungsmittels in die Flotte einbringt, wobei die Konzentration an dem Wirkstoff in der Flotte vorzugsweise im Bereich von 0,01 g/l bis 0,5 g/l, insbesondere von 0,02 g/l bis 0,2 g/l liegt.

[0016] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Entfernen von insbesondere öl- und/oder fetthaltigen Anschmutzungen von Textilien oder harten Oberflächen durch Kontaktieren des Textils oder der harten Oberfläche mit einer wässrigen Flotte, in der ein Wasch- oder Reinigungsmittel und ein genannter polymerer Wirkstoff zum Einsatz kommen. Dieses Verfahren kann manuell oder maschinell, zum Beispiel mit Hilfe einer Haushaltswaschmaschine oder Geschirrspülmaschine, ausgeführt werden. Dabei ist es möglich, das insbesondere flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel und den Wirkstoff gleichzeitig oder nacheinander anzuwenden. Die gleichzeitige Anwendung lässt sich besonders vorteilhaft durch den Einsatz eines Mittels, welches den Wirkstoff enthält, durchführen.

[0017] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend ein Polymer aus den genannten Einheiten A und B.

[0018] Wasch- oder Reinigungsmittel, die einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthalten oder mit diesem zusammen verwendet oder im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, können alle üblichen sonstigen Bestandteile derartiger Mittel enthalten, die nicht in unerwünschter Weise mit dem erfindungswesentlichen Wirkstoff wechselwirken. Vorzugsweise wird ein oben definierter polymerer Wirkstoff in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% in Wasch- oder Reinigungsmittel eingearbeitet.

[0019] Ein Mittel, welches einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthält oder mit diesem zusammen verwendet wird oder im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommt, enthält vorzugsweise synthetisches Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonatyp, insbesondere Alkylbenzolsulfonat, Fettalkylsulfat, Fettalkylethersulfat, Alkyl- und/oder Dialkylsulfosuccinat, Sulfofettsäureester und/oder Sulfofettsäuredisalze, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%. Bevorzugt wird das Aniontensid aus den Alkylbenzolsulfonaten, den Alkyl- oder Alkenylsulfaten und/oder den Alkyl- oder Alkenylethersulfaten ausgewählt, in denen die Alkyl- oder Alkenylgruppe 8 bis 22, insbesondere 12 bis 18 C-Atome besitzt. Bei diesen handelt es sich üblicherweise nicht um Einzelsubstanzen, sondern um Schnitte oder Mischungen. Darunter sind solche bevorzugt, deren Anteil an Verbindungen mit längererkettigen Resten im Bereich von 16 bis 18 C-Atomen über 20 Gew.-% beträgt. Besonders bevorzugt ist die Anwesenheit der oben genannten Kombination aus erfindungswesentlichem Polymer und Alkylbenzolsulfonat mit linearen C₉₋₁₃-Alkylgruppen in den Mitteln.

[0020] Eine weitere Ausführungsform derartiger Mittel umfasst die Anwesenheit von nichtionischem Tensid, ausgewählt aus Fettalkylpolyglykosiden, Fettalkylpolyalkoxylaten, insbesondere -ethoxylaten und/oder -propoxylaten, Fettsäurepolyhydroxyamiden und/oder Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukten von Fettalkylaminen, vicinalen Diolen, Fettsäurealkylestern und/oder Fettsäureamiden sowie deren Mischungen, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%.

[0021] Zu den in Frage kommenden nichtionischen Tensiden gehören die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate und/oder Propoxylate von gesättigten oder ein- bis mehrfach ungesättigten linearen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxylierungsgrad der Alkohole liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Alkoxylate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate, primärer Alkohole mit linearen, insbesondere Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Resten sowie deren Gemische. Außerdem sind entsprechende Alkoxylierungsprodukte von Alkylaminen, vicinalen Diolen und Carbonsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten Alkoholen entsprechen, verwendbar. Darüber hinaus kommen die Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Insertionsprodukte von Fettsäurealkylestern sowie Fettsäurepolyhydroxyamide in Betracht. Zur Einarbeitung in die erfindungsgemäßen Mittel geeignete sogenannte Alkylpolyglykoside sind Verbindungen der allgemeinen Formel $(G)_n-OR^{12}$, in der R^{12} einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykoseeinheit und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten. Bei der Glykosidkomponente $(G)_n$ handelt es sich um Oligo- oder Polymere aus natürlich vorkommenden Aldose- oder Ketose-Monomeren, zu denen insbesondere Glucose, Mannose, Fruktose, Galaktose, Talose, Gulose, Altrose, Alloose, Idose, Ribose, Arabinose, Xylose und Lyxose gehören. Die aus derartigen glykosidisch verknüpften Monomeren bestehenden Oligomere werden außer durch die Art der in ihnen enthaltenen Zucker durch deren Anzahl, den sogenannten Oligomerisierungsgrad, charakterisiert. Der Oligomerisierungsgrad n nimmt als analytisch zu ermittelnde Größe im allgemeinen gebrochene Zahlenwerte an; er liegt bei Werten zwischen 1 und 10, bei den vorzugsweise eingesetzten Glykosiden unter einem Wert von 1,5, insbesondere zwischen 1,2 und 1,4. Bevorzugter Monomer-Baustein ist wegen der guten Verfügbarkeit Glucose. Der Alkyl- oder Alkenylteil R^{12} der Glykoside stammt bevorzugt ebenfalls aus leicht zugänglichen Derivaten nachwachsender Rohstoffe, insbesondere aus Fettalkoholen, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Glykoside eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die primären Alkohole mit linearen Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugte Alkylglykoside enthalten einen Kokosfettalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen R^{12} =Dodecyl und R^{12} =Tetradecyl.

[0022] Nichtionisches Tensid ist in Mitteln, welche einen erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff enthalten oder im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung eingesetzt werden, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten, wobei Mengen im oberen Teil dieses Bereiches eher in flüssigen Waschmitteln anzutreffen sind und teilchenförmige Waschmittel vorzugsweise eher geringere Mengen von bis zu 5 Gew.-% enthalten.

[0023] Die Mittel können stattdessen oder zusätzlich weitere Tenside, vorzugsweise synthetische Aniontenside des Sulfat- oder Sulfonat-Typs, enthalten. Als für den Einsatz in derartigen Mitteln besonders geeignete synthetische Aniontenside sind neben den bereits genannten Alkylbenzolsulfonaten die Alkyl- und/oder Alkenylsulfate mit 8 bis 22 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- oder Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation tragen, zu nennen. Bevorzugt sind die Derivate der Fettalkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigt-kettiger Analoga, der sogenannten Oxoalkohole. Die Alkyl- und Alkenylsulfate können in bekannter Weise durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure, und anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- oder Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden. Zu den einsetzbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören auch die sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, sogenannte Ethersulfate. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 2 bis 30, insbesondere 4 bis 10 Ethylenglykol-Gruppen pro Molekül. Zu den geeigneten Aniontensiden vom Sulfonat-Typ gehören die durch Umsetzung von Fettsäureestern mit Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisation erhältlichen α -Sulfoester, insbesondere die sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die durch formale Verseifung aus diesen hervorgehenden Sulfofettsäuren. Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze von Sulfobernsteinsäureestern, die auch als Alkylsulfosuccinate oder Dialkylsulfosuccinate bezeichnet werden, und die Monoester oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_8 - bis C_{18} -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen ethoxylierten Fettalkoholrest, der für sich betrachtet ein nichtionisches Tensid darstellt. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt.

[0024] Als weitere fakultative tensidische Inhaltsstoffe kommen Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuregemischen, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifen geeignet sind. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 Gew.-% bis 100 Gew.-% aus gesättigten C_{12} - C_{18} -Fettsäureseifen und zu bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Vorzugsweise ist Seife in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%

enthalten. Insbesondere in flüssigen Mitteln, welche einen erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff enthalten, können jedoch auch höhere Seifenmengen von in der Regel bis zu 20 Gew.-% enthalten sein.

[0025] Gewünschtenfalls können die Mittel auch Betaintenside und/oder kationische Tenside enthalten, die - falls vorhanden - vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 7 Gew.-% eingesetzt werden. Unter diesen sind die unten

diskutierten Esterquats besonders bevorzugt.

[0026] Die Mittel können gewünschtenfalls Bleichmittel auf Persauerstoffbasis, insbesondere in Mengen im Bereich von 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, sowie gegebenenfalls Bleichaktivator, insbesondere in Mengen im Bereich von 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%, enthalten. Die in Betracht kommenden Bleichmittel sind vorzugsweise die in Waschmitteln in der Regel verwendeten Persauerstoffverbindungen wie Percarbonsäuren, beispielsweise Dodecandipersäure oder Phthalo-
 lylaminoperoxycaprinsäure, Wasserstoffperoxid, Alkaliperborat, das als Tetra- oder Monohydrat vorliegen kann, Per-
 carbonat, Perpyrophosphat und Persilikat, die in der Regel als Alkalisalze, insbesondere als Natriumsalze, vorliegen. Derartige Bleichmittel sind in Waschmitteln, welche einen erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff enthalten, vorzugs-
 weise in Mengen bis zu 25 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 15
 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, vorhanden, wobei insbesondere Percarbonat zum Einsatz kommt. Die
 fakultativ vorhandene Komponente der Bleichaktivatoren umfasst die üblicherweise verwendeten N- oder O-Acylver-
 bindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glyko-
 lurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sul-
 furylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester,
 insbesondere Natrium-isononanoyl-phenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose,
 sowie kationische Nitrilderivate wie Trimethylammoniumacetonitril-Salze. Die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung
 der Wechselwirkung mit den Perverbindungen bei der Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen
 und/oder granuliert worden sein, wobei mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylethylendiamin mit
 mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, und/oder in
 Teilchenform konfektioniertes Trialkylammoniumacetonitril besonders bevorzugt ist. In Waschmitteln sind derartige
 Bleichaktivatoren vorzugsweise in Mengen bis zu 8 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen
 auf gesamtes Mittel, enthalten.

[0027] In einer weiteren Ausführungsform enthält das Mittel wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen Builder, insbesondere ausgewählt aus Alkalialumosilikat, kristallinem Alkalisilikat mit Modul über 1, monomerem Polycarboxylat,
 polymerem Polycarboxylat und deren Mischungen, insbesondere in Mengen im Bereich von 2,5 Gew.-% bis 60 Gew.-%.

[0028] Das Mittel enthält vorzugsweise 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, or-
 ganischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören insbeson-
 dere solche aus der Klasse der Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, sowie der polymeren
 (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate, polymere
 Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer
 Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homo-
 polymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 g/mol und 200000 g/mol, die der Copoly-
 meren zwischen 2000 g/mol und 200000 g/mol, vorzugsweise 50000 g/mol bis 120000 g/mol, bezogen auf freie Säure.
 Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 g/mol bis
 100000 g/mol auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acryl-
 säure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen
 der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch
 Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer
 Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer oder dessen
 Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Mo-
 nocarbonsäure, insbesondere von (Meth-)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer oder dessen Salz kann ein Derivat
 einer C₄-C₈-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem
 Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-
 Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C₁-C₄-Carbonsäuren, mit
 Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-%
 bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Acrylat, und Male-
 insäure und/oder Maleinat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol
 und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis (Meth)acryl-
 säure und/oder (Meth)acrylat zu Maleinsäure und/oder Maleat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und
 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die
 Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer oder dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die
 in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C₁-C₄-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich
 vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40
 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylat, besonders bevorzugt

Acrylsäure und/oder Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure und/oder Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in dem Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere weisen im Allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 g/mol und 200000 g/mol, vorzugsweise zwischen 2000 g/mol und 50000 g/mol und insbesondere zwischen 3000 g/mol und 10000 g/mol auf. Sie können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Polycarbonsäuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

[0029] Derartige organische Buildersubstanzen sind vorzugsweise in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, Mitteln eingesetzt.

[0030] Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Alumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith NaA und gegebenenfalls NaX, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm. Geeignete Substitute oder Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:2 bis 1:2,8. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portil® im Handel erhältlich. Solche mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:1,9 bis 1:2,8 werden im Rahmen der Herstellung bevorzugt als Feststoff und nicht in Form einer Lösung zugegeben. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na₂Si_xO_{2x+1} · yH₂O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate (Na₂Si₂O₅ · yH₂O) bevorzugt. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können in Mitteln, welche einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthalten, eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform von Waschmitteln, welche einen erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff enthalten, eingesetzt. Deren Gehalt an Alkalisilikaten beträgt vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% und insbesondere 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt der Gehalt an Alkalisilikat vorzugsweise 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, beträgt dann vorzugsweise 4:1 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

[0031] Zusätzlich zum genannten anorganischen Builder können weitere wasserlösliche oder wasserunlösliche anorganische Substanzen in den Mitteln, welche einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthalten, mit diesem zusammen verwendet oder in erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, enthalten sein. Geeignet sind in diesem Zusammenhang die Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate und Alkalisulfate sowie deren Gemische. Derartiges zusätzliches anorganisches Material kann in Mengen bis zu 70 Gew.-% vorhanden sein.

[0032] Zusätzlich können die Mittel weitere in Wasch- oder Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzyme, Enzymstabilisatoren, Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Aminopolycarbonsäuren, Aminohydroxypolycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren und/oder Aminopolyphosphonsäuren, Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, Lösungsmittel und optische Aufheller, beispielsweise Stilbendisulfonsäurederivate. Vorzugsweise sind in Mitteln, welche einen erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff enthalten, bis zu 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% optische Aufheller, insbesondere Verbindungen aus der Klasse der substituierten 4,4'-Bis-(2,4,6-tri-amino-s-triazinyl)-stilben-2,2'-disulfon-

säuren, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle, insbesondere Aminoalkylenphosphonsäuren und deren Salze und bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Schauminhibitoren enthalten, wobei sich die genannten Gewichtsanteile jeweils auf gesamtes Mittel beziehen.

[0033] Lösungsmittel, die insbesondere bei flüssigen Mitteln eingesetzt werden können, sind neben Wasser vorzugsweise solche, die wassermischbar sind. Zu diesen gehören die niederen Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol, iso-Propanol, und die isomeren Butanole, Glycerin, niedere Glykole, beispielsweise Ethylen- und Propylenglykol, und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. In derartigen flüssigen Mitteln liegen die erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffe in der Regel gelöst oder in suspendierter Form vor.

[0034] Gegebenenfalls anwesende Enzyme werden vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Protease, Amylase, Lipase, Cellulase, Hemicellulase, Oxidase, Peroxidase, Pektinase und Mischungen aus diesen ausgewählt. In erster Linie kommt aus Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilzen, gewonnene Protease in Frage. Sie kann in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen werden. Proteasen sind im Handel beispielsweise unter den Namen BLAP®, Savinase®, Esperase®, Maxatase®, Optimase®, Alcalase®, Durazym® oder Maxapem® erhältlich. Die einsetzbare Lipase kann beispielsweise aus Humicola lanuginosa, aus Bacillus-Arten, aus Pseudomonas-Arten, aus Fusarium-Arten, aus Rhizopus-Arten oder aus Aspergillus-Arten gewonnen werden. Geeignete Lipasen sind beispielsweise unter den Namen Lipo-lase®, Lipozym®, Lipomax®, Lipex®, Amano®-Lipase, Toyo-Jozo®-Lipase, Meito®-Lipase und Diosynth®-Lipase im Handel erhältlich. Geeignete Amylasen sind beispielsweise unter den Namen Maxamyl®, Termamyl®, Duramyl® und Purafect® OxAm handelsüblich. Die einsetzbare Cellulase kann ein aus Bakterien oder Pilzen gewinnbares Enzym sein, welches ein pH-Optimum vorzugsweise im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich von 6 bis 9,5 aufweist. Derartige Cellulasen sind unter den Namen Celluzyme®, Carezyme® und Ecostone® handelsüblich. Geeignete Pektinasen sind beispielsweise unter den Namen Gamanase®, Pektinex AR®, X-Pect® oder Pectaway® von Novozymes, unter dem Namen Rohapect UF®, Rohapect TPL®, Rohapect PTE100®, Rohapect MPE®, Rohapect MA plus HC, Rohapect DA12L®, Rohapect 10L®, Rohapect B1L® von AB Enzymes und unter dem Namen Pyrolase® von Diversa Corp., San Diego, CA, USA erhältlich.

[0035] Zu den gegebenenfalls, insbesondere in flüssigen Mitteln vorhandenen üblichen Enzymstabilisatoren gehören Aminoalkohole, beispielsweise Mono-, Di-, Triethanol- und -propanolamin und deren Mischungen, niedere Carbonsäuren, Borsäure, Alkaliborate, Borsäure-Carbonsäure-Kombinationen, Borsäureester, Boronsäurederivate, Calciumsalze, beispielsweise Ca-Ameisensäure-Kombination, Magnesiumsalze, und/oder schwefelhaltige Reduktionsmittel.

[0036] Zu den geeigneten Schauminhibitoren gehören langkettige Seifen, insbesondere Behenseife, Fettsäureamide, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse, Organopolysiloxane und deren Gemische, die darüberhinaus mikrofeine, gegebenenfalls silanierte oder anderweitig hydrophobierte Kieselsäure enthalten können. Zum Einsatz in partikelförmigen Mitteln sind derartige Schauminhibitoren vorzugsweise an granulare, wasserlösliche Trägersubstanzen gebunden.

[0037] Zu den bekanntlich polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymeren, die zusätzlich zu den erfindungswesentlichen Wirkstoffen eingesetzt werden können, gehören Copolyester aus Dicarbonsäuren, beispielsweise Adipinsäure, Phthalsäure oder Terephthalsäure, Diolen, beispielsweise Ethylenglykol oder Propylenglykol, und Polydiolen, beispielsweise Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol. Zu den bevorzugt eingesetzten schmutzablösevermögenden Polyestern gehören solche Verbindungen, die formal durch Veresterung zweier Monomerteile zugänglich sind, wobei das erste Monomer eine Dicarbonsäure HOOC-Ph-COOH und das zweite Monomer ein Diol $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$, das auch als polymeres Diol $\text{H-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{OH}$ vorliegen kann, ist. Darin bedeutet Ph einen o-, m- oder p-Phenylrest, der 1 bis 4 Substituenten, ausgewählt aus Alkylresten mit 1 bis 22 C-Atomen, Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen und deren Mischungen, tragen kann, R^{11} Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen und deren Mischungen, a eine Zahl von 2 bis 6 und b eine Zahl von 1 bis 300. Vorzugsweise liegen in den aus diesen erhältlichen Polyestern sowohl Monomerdioleinheiten $\text{-O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{-}$ als auch Polymerdioleinheiten $\text{-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{-}$ vor. Das molare Verhältnis von Monomerdioleinheiten zu Polymerdioleinheiten beträgt vorzugsweise 100:1 bis 1:100, insbesondere 10:1 bis 1:10. In den Polymerdioleinheiten liegt der Polymerisationsgrad b vorzugsweise im Bereich von 4 bis 200, insbesondere von 12 bis 140. Das Molekulargewicht oder das mittlere Molekulargewicht oder das Maximum der Molekulargewichtsverteilung bevorzugter schmutzablösevermögender Polyester liegt im Bereich von 250 g/mol bis 100000 g/mol, insbesondere von 500 g/mol bis 50000 g/mol. Die dem Rest Ph zugrundeliegende Säure wird vorzugsweise aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Trimellithsäure, Mellithsäure, den Isomeren der Sulfophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und Sulfoterephthalsäure sowie deren Gemischen ausgewählt. Sofern deren Säuregruppen nicht Teil der Esterbindungen im Polymer sind, liegen sie vorzugsweise in Salzform, insbesondere als Alkali- oder Ammoniumsalz vor. Unter diesen sind die Natrium- und Kaliumsalze besonders bevorzugt. Gewünschtenfalls können statt des Monomers HOOC-Ph-COOH geringe Anteile, insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% bezogen auf den Anteil an Ph mit der oben gegebenen Bedeutung, anderer Säuren, die mindestens zwei Carboxylgruppen aufweisen, im schmutzablösevermögenden Polyester enthalten sein. Zu diesen gehören beispielsweise Alkylen- und Alkenyldicarbonsäuren wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure. Zu den bevorzugten Diolen $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$ gehören solche, in denen R^{11} Wasserstoff und a eine Zahl von 2 bis 6 ist, und solche, in denen a den Wert 2 aufweist und R^{11} unter Wasserstoff und den Alkylresten mit 1

bis 10, insbesondere 1 bis 3 C-Atomen ausgewählt wird. Unter den letztgenannten Diolen sind solche der Formel HO-CH₂-CHR¹¹-OH, in der R¹¹ die obengenannte Bedeutung besitzt, besonders bevorzugt. Beispiele für Diolkomponenten sind Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Decandiol, 1,2-Dodecandiol und Neopentylglykol. Besonders bevorzugt unter den polymeren Diolen ist Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse im Bereich von 1000 g/mol bis 6000 g/mol.

[0038] Gewünschtenfalls können diese wie oben beschrieben zusammengesetzten Polyester auch endgruppenverschlossen sein, wobei als Endgruppen Alkylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen und Ester von Monocarbonsäuren in Frage kommen. Den über Esterbindungen gebundenen Endgruppen können Alkyl-, Alkenyl- und Arylmonocarbonsäuren mit 5 bis 32 C-Atomen, insbesondere 5 bis 18 C-Atomen, zugrundeliegen. Zu diesen gehören Valeriansäure, Capronsäure, Önanthensäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Undecensäure, Laurinsäure, Lauroleinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Myristoleinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Petroselinsäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolaidinsäure, Linolensäure, Eläostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Behensäure, Erucasäure, Brassidinsäure, Clupanodonsäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, Benzoesäure, die 1 bis 5 Substituenten mit insgesamt bis zu 25 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen tragen kann, beispielsweise tert.-Butylbenzoesäure. Den Endgruppen können auch Hydroxymonocarbonsäuren mit 5 bis 22 C-Atomen zugrundeliegen, zu denen beispielsweise Hydroxyvaleriansäure, Hydroxycapronsäure, Ricinolsäure, deren Hydrierungsprodukt Hydroxystearinsäure sowie o-, m- und p-Hydroxybenzoesäure gehören. Die Hydroxymonocarbonsäuren können ihrerseits über ihre Hydroxylgruppe und ihre Carboxylgruppe miteinander verbunden sein und damit mehrfach in einer Endgruppe vorliegen. Vorzugsweise liegt die Anzahl der Hydroxymonocarbonsäureeinheiten pro Endgruppe, das heißt ihr Oligomerisierungsgrad, im Bereich von 1 bis 50, insbesondere von 1 bis 10. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 g/mol bis 5000 g/mol aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, in Kombination mit einem erfindungswesentlichen Wirkstoff verwendet.

[0039] Die schmutzablösevermögenden Polymere sind vorzugsweise wasserlöslich, wobei unter dem Begriff "wasserlöslich" eine Löslichkeit von mindestens 0,01 g, vorzugsweise mindestens 0,1 g des Polymers pro Liter Wasser bei Raumtemperatur und pH 8 verstanden werden soll. Bevorzugt eingesetzte Polymere weisen unter diesen Bedingungen jedoch eine Löslichkeit von mindestens 1 g pro Liter, insbesondere mindestens 10 g pro Liter auf.

[0040] Die Herstellung erfindungsgemäßer fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann auf bekannte Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Enzyme und eventuelle weitere thermisch empfindliche Inhaltsstoffe wie zum Beispiel Bleichmittel gegebenenfalls später separat zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt.

[0041] Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Mitteln in Tablettenform, die einphasig oder mehrphasig, einfarbig oder mehrfarbig und insbesondere aus einer Schicht oder aus mehreren, insbesondere aus zwei Schichten bestehen können, geht man vorzugsweise derart vor, dass man alle Bestandteile - gegebenenfalls je einer Schicht - in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßkräften im Bereich von etwa 50 bis 100 kN, vorzugsweise bei 60 bis 70 kN verpreßt. Insbesondere bei mehrschichtigen Tabletten kann es von Vorteil sein, wenn mindestens eine Schicht vorverpreßt wird. Dies wird vorzugsweise bei Preßkräften zwischen 5 und 20 kN, insbesondere bei 10 bis 15 kN durchgeführt. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Bruch- und Biegefestigkeiten von normalerweise 100 bis 200 N, bevorzugt jedoch über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 10 g bis 50 g, insbesondere von 15 g bis 40 g auf. Die Raumform der Tabletten ist beliebig und kann rund, oval oder eckig sein, wobei auch Zwischenformen möglich sind. Ecken und Kanten sind vorteilhafterweise abgerundet. Runde Tabletten weisen vorzugsweise einen Durchmesser von 30 mm bis 40 mm auf. Insbesondere die Größe von eckig oder quaderförmig gestalteten Tabletten, welche überwiegend über die Dosiervorrichtung beispielsweise der Geschirrspülmaschine eingebracht werden, ist abhängig von der Geometrie und dem Volumen dieser Dosiervorrichtung. Beispielhaft bevorzugte Ausführungsformen weisen eine Grundfläche von (20 bis 30 mm) x (34 bis 40 mm), insbesondere von 26x36 mm oder von 24x38 mm auf.

[0042] Flüssige oder pastöse erfindungsgemäße Mittel in Form von übliche Lösungsmittel, insbesondere Wasser, enthaltenden Lösungen werden in der Regel durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

[0043] In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel, in das erfindungsgemäß zu verwendender Wirkstoff eingearbeitet wird, flüssig und enthält 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% nichtionisches Tensid, 2 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% synthetisches Aniontensid, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 12,5 Gew.-% Seife, 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 4 Gew.-% organischen Builder, insbesondere Polycarboxylat wie Citrat, bis zu 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle, wie Phosphonat, und neben gegebenenfalls enthaltenem Enzym, Enzymstabilisator

EP 3 280 788 B1

sator, Farb- und/oder Duftstoff Wasser und/oder wassermischbares Lösungsmittel.

[0044] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel, in das erfindungsgemäß zu verwendender Wirkstoff eingearbeitet wird, teilchenförmig und enthält bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% Bleichmittel, insbesondere Alkalipercarbonat, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% Bleichaktivator, 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% anorganischen Builder, bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, 10 Gew.-% bis 25 Gew.-% synthetisches Anionensid, 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% nichtionisches Tensid und bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 25 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonat und/oder -hydrogencarbonat.

10 Beispiele

Beispiel 1: Polymererstellung

[0045] Die in Tabelle 1 angegebenen Mengen an 3-((2-(Methacroyloxy)-ethyl)-N,N-dimethylammonio)-propan-1-sulfonat (Sulfobetain) und an 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und 150 ml Ethanol (70 volumenprozentig in Wasser) wurden in einen Schlenkkolben eingewogen. Den zur Herstellung von niedermolekularen Polymeren V1, V3 und V5 vorgesehenen Ansätzen wurden 300 mg bis 500 mg und den zur Herstellung von höhermolekularen Polymeren V2, V4 und V6 vorgesehenen Ansätzen wurden 4 mg 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure) zugeben und der jeweilige Ansatz 30 Minuten mit Stickstoff gespült, anschließend wurden die Ansätze bei 65 °C gerührt. Den zur Herstellung von höhermolekularen Polymeren V2, V4 und V6 vorgesehenen Ansätzen wurde nach 15 h 4 mg 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure) erneut zugegeben. Bei allen Ansätzen wurde die Polymerisation über einen Gesamtzeitraum von jeweils 48 Stunden geführt. Danach wurde mit 1000 ml Wasser verdünnt und das resultierende Polymer durch Gefriertrocknung isoliert.

[0046] Folgende Varianten von Poly(2-Hydroxyethylmethacrylat-co-N-(2-(methacroyloxyethyl)-N,N-dimethyl-N-(3-sulfopropyl)-ammoniumbetain) mit den in Tabelle 1 für die entstanden Polymere angegebenen mittleren Molmassen und Molverhältnissen von Sulfobetain zu HEMA wurden so synthetisiert:

Polymer	Menge Sulfobetain	Menge HEMA	Molmasse	Molverhältnis
V1	13 g	2 g	5000 g/mol	75:25
V2	13 g	2 g	50000 g/mol	75:25
V3	10,2 g	4,8 g	5000 g/mol	50:50
V4	10,2 g	4,8 g	50000 g/mol	50:50
V5	6,3 g	8,7 g	5000 g/mol	25:75
V6	6,3 g	8,7 g	50000 g/mol	25:75

Beispiel 2:

[0047]

Tabelle 2: Waschmittelzusammensetzungen (Angaben in Gew %)

	A	B	C	D	E	F	G	H
C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz	9	10	6	7	5	15	15	9
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	8	9	6	7	5	6	11	10
C ₁₂₋₁₄ -Fettalkoholsulfat mit 2EO	-	-	8	7	10	2	2	5
C ₁₂₋₁₈ -Fettsäure, Na-Salz	4	3	3	3	4	2	4	7
Zitronensäure	2	3	3	2	2	2	2	3
Natriumhydroxid, 50 %	3	3	2	3	3	3	3	4
Borsäure	1	1	1	1	1	1	1	1
Enzyme (Amylase, Protease, Cellulase)	+	+	+	+	+	+	+	+
Parfüm	1	0,5	0,5	1	1	1	1	1

EP 3 280 788 B1

(fortgesetzt)

	A	B	C	D	E	F	G	H
5 Glycerin	3	2	2	2	2	-	-	2
Propandiol	-	-	-	-	-	5	5	-
Ethanol	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	5
10 PVA/Maleinsäure-Copolymer	0,1	-	0,1	-	-	-	-	-
Optischer Aufheller	-	0,1	-	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
Alkylaminophosphonsäure	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
erfindungswesentliches Polymer	2	2	2	2	2	2	2	2
15 Wasser	auf 100							

Beispiel 3: Waschversuche

20 **[0048]** Mit standardisierten Anschmutzungen (A: C-01, Ruß/Mineralöl, erhältlich vom Center for Testmaterials BV; B: 10D, Pigment/Sebum, erhältlich von der wfk Testgewebe GmbH) versehene Testtextilien aus Baumwolle wurden bei 25 °C mit dem in Beispiel 2 aufgeführten Waschmittel C mit jeweils einem in Beispiel 1 hergestelltem Polymer V1 bis V6 oder zum Vergleich dem handelsüblichen Cocamidopropylbetain Tegobetain® C60 (erhältlich von der Evonik Industries AG) (V7) bei einer Dosierung des Waschmittels von jeweils 4,2 g/l 1 Stunde lang gewaschen. Nach Auswaschen mit Wasser und hängender Trocknung der Testtextilien wurde deren Weißgrad spektralphotometrisch (Minolta® CR400-1) bestimmt. In der nachfolgenden Tabelle 3 sind die Differenzen der Remissionswerte (jeweils in %) zum gleichen Einsatz des ansonsten gleich zusammengesetzten Waschmittels ohne das Polymer als Mittelwerte aus 5 Bestimmungen angegeben.

Tabelle 3: Waschergebnisse (Remissionsdifferenz)

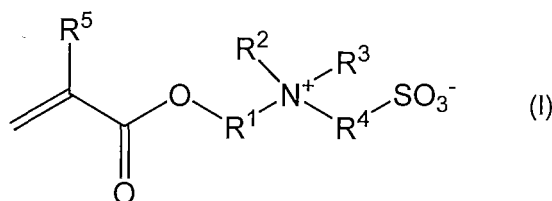
Polymer / Anschmutzung	A	B
V1	0,5	0,7
V2	1,0	0,7
35 V3	0,5	4,1
V4	1,1	1,8
V5	n.b.	3,3
V6	2,3	3,4
40 V7	0,5	0,2
n.b.: nicht bestimmt		

45 **[0049]** Die Waschmittel mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoffen zeigten eine deutlich bessere Primärwaschleistung als ein ansonsten gleich zusammengesetztes Mittel, dem diese fehlten, oder ein Mittel, das ein anderes Betain enthielt.

Patentansprüche

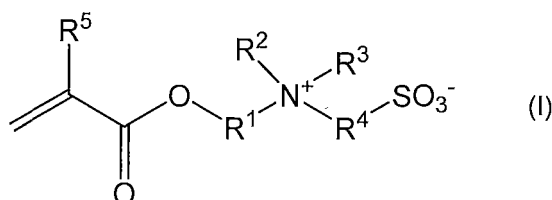
- 50 **1.** Verwendung von Polymeren, erhältlich durch Copolymerisation von (A) mindestens 1 Hydroxyalkylacrylsäureester und/oder Hydroxyalkylmethacrylsäureester mit (B) mindestens 1 Ester der allgemeinen Formel (I),

55



10 in der R^1 und R^4 unabhängig voneinander für jeweils eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für jeweils eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen und R^5 für H oder eine Methylgruppe steht, die außer den Einheiten A und B keine anderen Einheiten aufweisen, wobei herstellungsbedingt an den Polymerenden aus dem Radikalstarter stammende Einheiten anwesend sein können, und die Einheiten A und B in Molverhältnissen im Bereich von 1:99 bis 99:1 vorliegen, zur Verstärkung der Primärwaschkraft von Wasch- oder Reinigungsmitteln beim Waschen von Textilien oder beim Reinigen harter Oberflächen gegenüber Anschmutzungen.

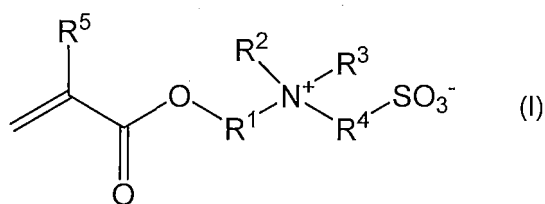
- 15
2. Verwendung einer Kombination aus Polymeren, erhältlich durch Copolymerisation von (A) mindestens 1 Hydroxyalkylacrylsäureester und/oder Hydroxyalkylmethacrylsäureester mit (B) mindestens 1 Ester der allgemeinen Formel (I),



25

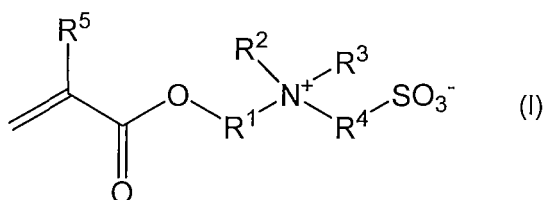
30 in der R^1 und R^4 unabhängig voneinander für jeweils eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für jeweils eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen und R^5 für H oder eine Methylgruppe steht, die außer den Einheiten A und B keine anderen Einheiten aufweisen, wobei herstellungsbedingt an den Polymerenden aus dem Radikalstarter stammende Einheiten anwesend sein können, und die Einheiten A und B in Molverhältnissen im Bereich von 1:99 bis 99:1 vorliegen, und Alkylbenzolsulfonat mit linearen C_{7-15} -Alkylgruppen zur Verstärkung der Primärwaschkraft von Wasch- oder Reinigungsmitteln beim Waschen von Textilien oder beim Reinigen harter Oberflächen gegenüber Anschmutzungen.

- 35
3. Verwendung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis von linearem Alkylbenzolsulfonat zu Polymer aus den Einheiten A und B im Bereich von 20:1 bis 1:1, insbesondere von 8:1 bis 2:1 liegt.
- 40
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den Anschmutzungen um öl- und/oder fettartige Anschmutzungen handelt.
- 45
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Polymer aus den Einheiten A und B einer wasch- oder reinigungsmittelhaltigen wässrigen Flotte zusetzt oder es als Bestandteil eines Wasch- oder Reinigungsmittels in die Flotte einbringt, wobei die Konzentration an Polymer aus den Einheiten A und B in der Flotte im Bereich von 0,01 g/l bis 0,5 g/l, insbesondere von 0,02 g/l bis 0,2 g/l liegt.
- 50
6. Verfahren zum Entfernen von insbesondere öl- und/oder fettartigen Anschmutzungen von Textilien oder harten Oberflächen durch Kontaktieren des Textils oder der harten Oberfläche mit einer wässrigen Flotte, in der ein Wasch- oder Reinigungsmittel und ein Polymer, erhältlich durch erhältlich durch Copolymerisation von (A) mindestens 1 Hydroxyalkylacrylsäureester und/oder Hydroxyalkylmethacrylsäureester mit (B) mindestens 1 Ester der allgemeinen Formel (I),



10 in der R¹ und R⁴ unabhängig voneinander für jeweils eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen, R² und R³ unabhängig voneinander für jeweils eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen und R⁵ für H oder eine Methylgruppe steht, die außer den Einheiten A und B keine anderen Einheiten aufweisen, wobei herstellungsbedingt an den Polymerenden aus dem Radikalstarter stammende Einheiten anwesend sein können, und die Einheiten A und B in Molverhältnissen im Bereich von 1:99 bis 99:1 vorliegen, zum Einsatz kommen.

- 15
7. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend ein Polymer, erhältlich durch Copolymerisation von (A) mindestens 1 Hydroxyalkylacrylsäureester und/oder Hydroxyalkylmethacrylsäureester mit (B) mindestens 1 Ester der allgemeinen Formel (I),



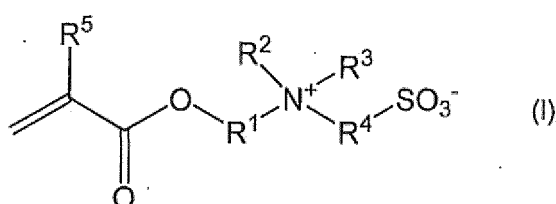
25

30 in der R¹ und R⁴ unabhängig voneinander für jeweils eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen, R² und R³ unabhängig voneinander für jeweils eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen und R⁵ für H oder eine Methylgruppe steht, die außer den Einheiten A und B keine anderen Einheiten aufweisen, wobei herstellungsbedingt an den Polymerenden aus dem Radikalstarter stammende Einheiten anwesend sein können, und die Einheiten A und B in Molverhältnissen im Bereich von 1:99 bis 99:1 vorliegen.

- 35
8. Mittel nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% Polymer aus den Einheiten A und B enthält.
9. Verwendung, Verfahren oder Mittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem Polymer die Einheiten A und B in Molverhältnissen im Bereich von 75:25 bis 25:75 vorliegen.
- 40
10. Verwendung, Verfahren oder Mittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer aus den Einheiten A und B ein mittleres Molekulargewicht in Bereich von 1000 g/mol bis 300000 g/mol, insbesondere von 2000 g/mol bis 200000 g/mol aufweist.

45 **Claims**

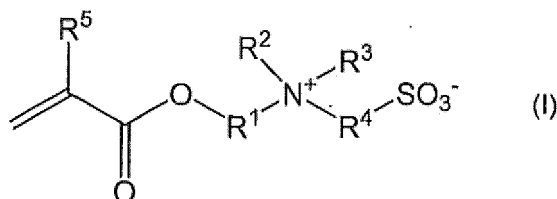
- 50
1. The use of polymers obtainable by copolymerization of (A) at least one hydroxyalkyl acrylic acid ester and/or hydroxyalkyl methacrylic acid ester with (B) at least one ester of general formula (I),



in which R¹ and R⁴ independently of one another are each a linear or branched alkylene group having 1 to 6 C

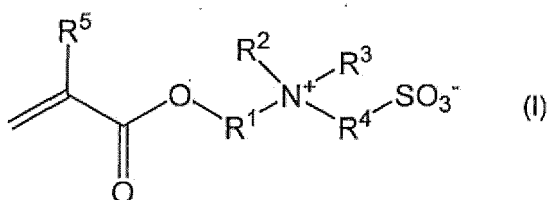
atoms, R^2 and R^3 independently of one another are each a linear or branched alkyl group having 1 to 6 C atoms and R^5 is H or a methyl group which, apart from units A and B, has no other units, wherein it is possible, depending on production, for units originating from the radical initiator to be present at the polymer ends, and units A and B are present in molar ratios in the range of from 1:99 to 99:1, for increasing the primary detergency of washing or cleaning agents when washing textiles or when cleaning hard surfaces of stains.

2. The use of a combination of polymers obtainable by copolymerization of (A) at least one hydroxyalkyl acrylic acid ester and/or hydroxyalkyl methacrylic acid ester with (B) at least one ester of general formula (I),



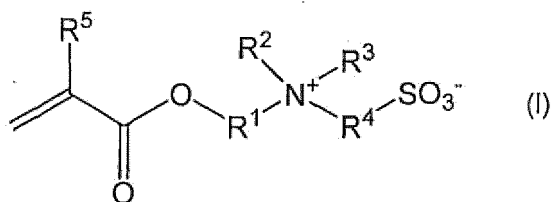
in which R^1 and R^4 independently of one another are each a linear or branched alkylene group having 1 to 6 C atoms, R^2 and R^3 independently of one another are each a linear or branched alkyl group having 1 to 6 C atoms and R^5 is H or a methyl group which, apart from units A and B, has no other units, wherein it is possible, depending on production, for units originating from the radical initiator to be present at the polymer ends, and units A and B are present in molar ratios in the range of from 1:99 to 99:1, and alkyl benzene sulfonate having linear C_{7-15} alkyl groups for increasing the primary detergency of washing or cleaning agents when washing textiles or when cleaning hard surfaces of stains.

3. The use according to claim 2, **characterized in that** the weight ratio of linear alkylbenzene sulfonate to the polymer of units A and B is in the range of from 20:1 to 1:1, in particular from 8:1 to 2:1.
4. The use according to one of claims 1 to 3, **characterized in that** the stains are oil-containing and/or fat-containing stains.
5. The use according to one of claims 1 to 4, **characterized in that** the polymer of units A and B is added to a washing or cleaning agent-containing aqueous liquor or said polymer is introduced into the liquor as a component of a washing or cleaning agent, the concentration of the polymer of units A and B in the liquor being in the range of from 0.01 g/l to 0.5 g/l, in particular from 0.02 g/l to 0.2 g/l.
6. A method for removing in particular oil- and/or fat-containing stains from textiles or hard surfaces by bringing an aqueous liquor into contact with the textile or the hard surface, in which liquor a washing or cleaning agent and a polymer that can be obtained from copolymerization of (A) at least one hydroxyalkyl acrylic acid ester and/or hydroxyalkyl methacrylic acid ester with (B) at least one ester of general formula (I) are used,



in which R^1 and R^4 independently of one another are each a linear or branched alkylene group having 1 to 6 C atoms, R^2 and R^3 independently of one another are each a linear or branched alkyl group having 1 to 6 C atoms and R^5 is H or a methyl group which, apart from units A and B, has no other units, wherein it is possible, depending on production, for units originating from the radical initiator to be present at the polymer ends, and units A and B are present in molar ratios in the range of from 1:99 to 99:1.

7. A washing or cleaning agent containing a polymer obtainable by copolymerization of (A) at least one hydroxyalkyl acrylic acid ester and/or hydroxyalkyl methacrylic acid ester with (B) at least one ester of general formula (I),



in which R¹ and R⁴ independently of one another are each a linear or branched alkylene group having 1 to 6 C atoms, R² and R³ independently of one another are each a linear or branched alkyl group having 1 to 6 C atoms and R⁵ is H or a methyl group which, apart from units A and B, has no other units, wherein it is possible, depending on production, for units originating from the radical initiator to be present at the polymer ends, and units A and B are present in molar ratios in the range of from 1:99 to 99:1.

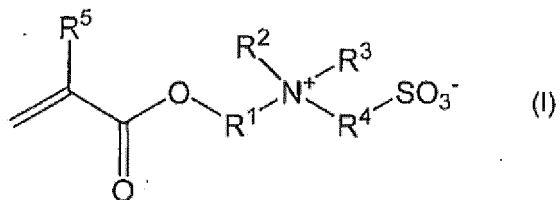
8. The agent according to claim 7, **characterized in that** it contains 0.1 wt.% to 10 wt.%, in particular 0.5 wt.% to 2 wt.%, the polymer of units A and B.

9. The use, the method or the agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** units A and B are present in the polymer in molar ratios in the range of from 75:25 to 25:75.

10. The use, the method or the agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the polymer of units A and B has an average molecular weight in the range of from 1,000 g/mol to 300,000 g/mol, in particular from 2,000 g/mol to 200,000 g/mol.

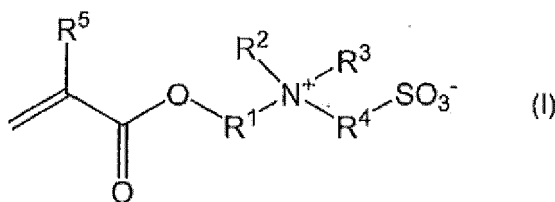
Revendications

1. Utilisation de polymères pouvant être obtenus par copolymérisation de (A) au moins 1 ester d'acide hydroxyalkylacrylique et/ou ester d'acide hydroxyalkylméthacrylique avec (B) au moins 1 ester de formule générale (I),



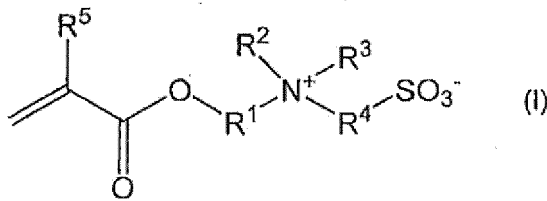
dans laquelle R¹ et R⁴, indépendamment l'un de l'autre, représentent chacun un groupe alkylène linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, R² et R³, indépendamment l'un de l'autre, représentent chacun un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, et R⁵ représente H ou un groupe méthyle qui, à l'exception des unités A et B, ne présente aucune autre unité, les unités dérivées de l'initiateur de radical pouvant être présentes, par la fabrication, aux extrémités du polymère, et les unités A et B étant présentes dans des rapports molaires compris dans la plage de 1:99 à 99:1, pour le renforcement du pouvoir de lavage primaire des détergents et des produits de nettoyage lors du lavage des textiles ou du nettoyage des surfaces dures contre les salissures.

2. Utilisation d'une combinaison de polymères pouvant être obtenue par copolymérisation de (A) au moins 1 ester d'acide hydroxyalkylacrylique et/ou ester d'acide hydroxyalkylméthacrylique avec (B) au moins 1 ester de formule générale (I),



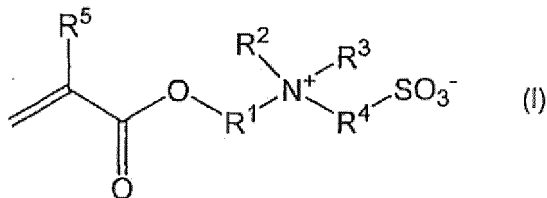
dans laquelle R¹ et R⁴, indépendamment l'un de l'autre, représentent chacun un groupe alkylène linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, R² et R³, indépendamment l'un de l'autre, représentent chacun un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, et R⁵ représente H ou un groupe méthyle qui, à l'exception des unités A et B, ne présente aucune autre unité, les unités dérivées de l'initiateur de radical pouvant être présentes, par la fabrication, aux extrémités du polymère, et les unités A et B étant présentes dans des rapports molaires compris dans la plage allant de 1:99 à 99:1, et un sulfonate d'alkylbenzène présentant des groupes alkyle linéaires en C₇₋₁₅ pour le renforcement du pouvoir de lavage primaire des détergents et des produits de nettoyage lors du lavage des textiles ou du nettoyage des surfaces dures contre les salissures.

3. Utilisation selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** le rapport pondéral entre le sulfonate d'alkylbenzène linéaire et le polymère des unités A et B est compris dans la plage allant de 20:1 à 1:1, en particulier de 8:1 à 2:1.
4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** les salissures sont des salissures contenant de l'huile et/ou des matières grasses.
5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce qu'on** ajoute le polymère des unités A et B à une matière tinctoriale aqueuse contenant un détergent ou un produit de nettoyage, ou qu'on l'introduit, en tant que composant d'un détergent ou d'un agent de nettoyage, dans la matière tinctoriale, la concentration en polymère des motifs A et B dans la matière tinctoriale étant comprise dans la plage allant de 0,01 g/l à 0,5 g/l, en particulier de 0,02 g/l à 0,2 g/l.
6. Procédé pour éliminer en particulier des salissures contenant de l'huile et/ou des matières grasses de textiles ou de surfaces dures par mise en contact du textile ou de la surface dure avec une matière tinctoriale aqueuse dans laquelle on utilise un détergent et un agent de nettoyage et un polymère pouvant être obtenu par copolymérisation de (A) au moins 1 ester d'acide hydroxyalkylacrylique et/ou ester d'acide hydroxyalkylméthacrylique avec (B) au moins 1 ester de formule générale (I),



dans laquelle R¹ et R⁴, indépendamment l'un de l'autre, représentent chacun un groupe alkylène linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, R² et R³, indépendamment l'un de l'autre, représentent chacun un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, et R⁵ représente H ou un groupe méthyle qui, à l'exception des unités A et B, ne présente aucune autre unité, les unités dérivées de l'initiateur de radical pouvant être présentes, par la fabrication, aux extrémités du polymère, et les unités A et B étant présentes dans des rapports molaires compris dans la plage de 1:99 à 99:1.

7. Détergents et agents de nettoyage contenant un polymère pouvant être obtenu par copolymérisation de (A) au moins 1 ester d'acide hydroxyalkylacrylique et/ou ester d'acide hydroxyalkylméthacrylique avec (B) au moins 1 ester de formule générale (I),



dans laquelle R¹ et R⁴, indépendamment l'un de l'autre, représentent chacun un groupe alkylène linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, R² et R³, indépendamment l'un de l'autre, représentent chacun un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, et R⁵ représente H ou un groupe méthyle qui, à l'exception

EP 3 280 788 B1

des unités A et B, ne présente aucune autre unité, les unités dérivées de l'initiateur de radical pouvant être présentes, par la fabrication, aux extrémités du polymère, et les unités A et B étant présentes dans des rapports molaires compris dans la plage allant de 1:99 à 99:1.

- 5
8. Agent selon la revendication 7, **caractérisé en ce qu'il** contient de 0,1 % en poids à 10 % en poids, en particulier de 0,5 % en poids à 2 % de polymère des unités A et B.
- 10
9. Utilisation, procédé ou agent selon l'une des revendications précédentes, caractérisé(e) en ce que, dans le polymère, les unités A et B sont présentes dans des rapports molaires compris dans la plage allant de 75:25 à 25:75.
10. Utilisation, procédé ou agent selon l'une des revendications précédentes, caractérisé(e) en ce que le polymère des unités A et B présente un poids moléculaire moyen compris dans la plage allant de 1 000 g/mol à 300 000 g/mol, en particulier de 2 000 g/mol à 200 000 g/mol.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 0157171 A1 [0003]
- WO 0056849 A1 [0004]
- WO 03054044 A2 [0005]
- WO 03066791 A1 [0006]
- EP 0164514 A [0030]