



(10) **DE 10 2011 089 948 A1** 2013.06.27

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 089 948.0**

(22) Anmeldetag: **27.12.2011**

(43) Offenlegungstag: **27.06.2013**

(51) Int Cl.: **C11D 1/66 (2012.01)**

(71) Anmelder:
Henkel AG & Co. KGaA, 40589, Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:
Plath, Nicole, Dr., 40212, Düsseldorf, DE;
Vockenroth, Inga, Dr., 40597, Düsseldorf, DE;
Wikker, Eva-Maria, 40597, Düsseldorf, DE; Buhl,
Andreas, 40764, Langenfeld, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Die Primärwaschkraft verbessernde polyalkoxylierte Polyamine**

(57) Zusammenfassung: Die Primärwaschkraft von Wasch- und Reinigungsmitteln sollte insbesondere gegenüber öl- und/oder fetthaltigen Anschmutzungen verbessert werden. Dies gelang im Wesentlichen durch das Einarbeiten von polyalkoxylierten Polyaminen, die erhältlich sind durch Propoxylierung und nachfolgende Ethoxylierung von Polyaminen.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter alkoxylierter Polyamine 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 alkoxylierte Polyamine 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 Waschhilfsstoffe 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 tensidisches Verhalten aufweisen müssen. Gleiches gilt sinngemäß auch für Reinigungsmittel für harte Oberflächen. Derartige Substanzen werden oft als Waschkraftverstärker oder im Fall einer besonders ausgeprägten Wirkung gegenüber öl- oder fettbasierten Anschmutzungen als „Fat booster“ bezeichnet.

[0003] Alkoxylierte Polyamine und ihr Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln sind beispielsweise aus den internationalen Patentanmeldungen WO 95/32272 A1 und WO 2006/108857 A1 bekannt. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 2006/108856 sind amphiphile wasserlösliche alkoxylierte Polyamine mit einem inneren Polyethylenblock und einem äußeren Polypropylenblock bekannt

[0004] Überraschenderweise wurde gefunden, dass alkoxylierte Polyamine mit innerem Polypropylenblock und äußerem Polyethylenblock besonders gute die Primärwaschkraft verstärkende Eigenschaften aufweisen.

[0005] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von polyalkoxylierten Polyaminen, die erhältlich sind durch Propoxylierung und nachfolgende Ethoxylierung von Polyaminen, in Wasch- oder Reinigungsmitteln zur Verstärkung der Primärwaschkraft beim Waschen von Textilien oder beim Reinigen harter Oberflächen gegenüber insbesondere öl- und/oder fetthaltigen Anschmutzungen.

[0006] Der genannte Wirkstoff zeigt Wechselwirkungen mit anionischen Tensiden wie insbesondere Alkylethersulfat, die auf die Ausbildung eines Tensid- Wirkstoff-Aggregats zurückzuführen sein können. Der Effekt kann über eine Messung der Oberflächen- oder Grenzflächenspannung nachgewiesen werden, wobei die Oberflächen- oder Grenzflächenspannung durch die Anwesenheit des Wirkstoffs erhöht wird. Diese Erhöhung kann darauf beruhen, dass sich ein reinigungsaktives Aggregat in der Lösung bildet und daher weniger Tensid an der Grenzfläche vorhanden ist.

[0007] Zur Bestimmung des Aggregationsparameters X_{ag} wird die Oberflächenspannung γ einer wässrigen Lösung von 0,07 g/l Natriumlaurylathersulfat mit mittlerem Ethoxyierungsgrad von 2,0, wie es zum Beispiel unter dem Handelsnamen Texapon® NSO erhältlich ist, in Ab- und Anwesenheit von 0,2g/l des Wirkstoffs gemessen und der Wert in Abwesenheit des Wirkstoffs von dem Wert in Anwesenheit des Wirkstoffs subtrahiert:

$$X_{ag} = \gamma_1(\text{Tensid} + \text{Wirkstoff}) - \gamma_2(\text{Tensid})$$

[0008] Dabei kann die Messung der Oberflächenspannung mittels der Du-Noüy Ringmethode, beispielsweise unter Einsatz eines TE3-Ring/Platten Tensiometers der Firma Lauda (Lauda-Königshofen) vorgenommen werden. Hierzu wird ein Ring aus beispielsweise Metall, der an einem Torsionskraftmesser befestigt ist, so in die Tensid-Polymer-Lösung eingetaucht, dass sich der Ring unter der Oberfläche der Lösung befindet. Der Ring wird dann langsam aus der Lösung gezogen und die Kraft, die auf den Messring ausgeübt wird, kurz bevor der Flüssigkeitsfilm abreißt, wird mit dem Torsionskraftmesser gemessen. Die Oberflächenspannung kann bei Kenntnis des Durchmesser des Ringes und der Abreißkraft berechnet werden.

[0009] Die Messung wird bei 25°C unter Einstellung der Messlösungen auf pH 8,5 vorgenommen. Tritt der Wirkstoff mit dem Tensid in Wechselwirkung, treten Aggregationsparameter $X_{ag} > 1$ mN/m, vorzugsweise $X_{ag} > 2$ mN/m und insbesondere im Bereich von 3 mN/m bis 10 mN/m auf. Polyalkoxylierte Polyamine, die lediglich Ethoxygruppen oder Ethoxy-Propoxy-Gruppen aufweisen, zeigen diesen Effekt nicht.

[0010] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Entfernen von insbesondere öl- und/oder fetthaltigen Anschmutzungen von Textilien oder harten Oberflächen, bei dem ein Wasch- oder Reinigungsmittel und ein genanntes polyalkoxyliertes Polyamin zum Einsatz kommen. Dieses Verfahren kann manuell oder maschinell, zum Beispiel mit Hilfe einer Haushaltswaschmaschine oder Geschirrspülmaschine, ausge-

führt werden. Dabei ist es möglich, das insbesondere flüssige Mittel und den Wirkstoff gleichzeitig oder nacheinander anzuwenden. Die gleichzeitige Anwendung lässt sich besonders vorteilhaft durch den Einsatz eines Mittels, welches den Wirkstoff enthält, durchführen. Die Konzentration des genannten polyalkoxylierten Polyamins in der insbesondere wässrigen Wasch- oder Reinigungsflotte beträgt vorzugsweise 1 mg/l bis 500 mg/l, insbesondere 5 mg/l bis 100 mg/l.

[0011] Bei dem polyalkoxylierten Polyamin im Rahmen der vorliegenden Erfindung und deren einzelner Aspekte handelt es sich um ein Polymer mit einem N-Atom-haltigen Rückgrat, das an den N-Atomen Polyalkoxygruppen trägt. Das Polyamin weist an den Enden primäre Aminofunktionen und im Inneren vorzugsweise sowohl sekundäre als auch tertiäre Aminofunktionen auf; gegebenenfalls kann es im Inneren auch lediglich sekundäre Aminofunktionen aufweisen, so dass sich nicht ein verzweigt-kettiges, sondern ein lineares Polyamin ergibt. Das Verhältnis von primären zu sekundären Aminogruppen im Polyamin liegt vorzugsweise im Bereich von 1:0,5 bis 1:1,5, insbesondere im Bereich von 1:0,7 bis 1:1. Das Verhältnis von primären zu tertiären Aminogruppen im Polyamin liegt vorzugsweise im Bereich von 1:0,2 bis 1:1, insbesondere im Bereich von 1:0,5 bis 1:0,8. Vorzugsweise weist das Polyamin eine mittlere Molmasse im Bereich von 500 g/mol bis 50000 g/mol, insbesondere von 550 g/mol bis 5000 g/mol auf. Bei den hier und später gegebenenfalls für andere polymere Inhaltsstoffe angegebenen mittleren Molmassen handelt es sich um gewichtsmittlere Molmassen M_w , die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie mit Hilfe eines RI-Detektors bestimmbar sind, wobei die Messung zweckmäßig gegen einen externen Standard erfolgt. Die N-Atome im Polyamin sind vorzugsweise durch Alkylengruppen mit 2 bis 12 C-Atomen, insbesondere 2 bis 6 C-Atomen, voneinander getrennt, wobei nicht sämtliche Alkylengruppen die gleiche C-Atomzahl aufweisen müssen. Besonders bevorzugt sind Ethylengruppen, 1,2-Propylengruppen, 1,3-Propylengruppen, und deren Mischungen. Die primären Aminofunktionen im Polyamin können 1 oder 2 Polyalkoxygruppen und die sekundären Aminofunktionen 1 Polyalkoxygruppe tragen, wobei nicht jede Aminofunktion alkoxygruppensubstituiert sein muss. Die durchschnittliche Anzahl von Alkoxygruppen pro primärer und sekundärer Aminofunktion im polyalkoxylierten Polyamin beträgt vorzugsweise 1 bis 100, insbesondere 5 bis 50. Bei den Alkoxygruppen im polyalkoxylierten Polyamin handelt es sich um Propoxygruppen, die direkt an N-Atome gebunden sind, und um Ethoxygruppen, die an die Propoxyreste und gegebenenfalls an N-Atome gebunden sind, welche keine Propoxygruppen tragen. Die polyalkoxylierten Polyamine sind durch Umsetzung von Polyaminen mit Propylenoxid und nachfolgende Umsetzung mit Ethylenoxid zugänglich. Die durchschnittliche Anzahl von Propoxygruppen pro primärer und sekundärer Aminofunktion im polyalkoxylierten Polyamin beträgt vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 5 bis 20, und die durchschnittliche Anzahl von Ethoxygruppen pro primärer und sekundärer Aminofunktion im polyalkoxylierten Polyamin beträgt vorzugsweise 10 bis 60, insbesondere 15 bis 30. Gewünschtenfalls kann die endständige OH-Funktion zumindest einiger der Polyalkoxy substituenten durch eine Alkylether-Funktion mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 3 C-Atomen, ersetzt sein.

[0012] Die erfindungsgemäße Verwendung des polyalkoxylierten Polyamins erfolgt in Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise dadurch, dass man es in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, einsetzt, wobei sich hier und im folgenden die Angaben von „Gew.-%“ jeweils auf das Gewicht des gesamten Wasch- oder Reinigungsmittels beziehen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend polyalkoxyliertes Polyamin, das erhältlich ist durch Propoxylierung und nachfolgende Ethoxylierung von Polyaminen.

[0013] 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 Wirkstoff in Mengen von 0,2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 6 Gew.-% in Wasch- oder Reinigungsmittel eingearbeitet.

[0014] Überraschenderweise wurde gefunden, dass derartige Wirkstoffe die Wirkung bestimmter anderer Wasch- und Reinigungsmittelinhaltsstoffe positiv beeinflussen und dass umgekehrt die Wirkung des fat booster-Wirkstoffs durch bestimmte andere Inhaltsstoffe noch zusätzlich verstärkt wird. Diese Effekte treten insbesondere bei synthetischen Aniontensiden vom Sulfat- und Sulfonattyp auf, weshalb der Einsatz mindestens dieser und gegebenenfalls eines oder mehrerer der genannten weiteren Inhaltsstoffe zusammen mit erfindungsgemäß zu verwendendem Wirkstoff bevorzugt ist.

[0015] Ein Mittel, welches einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthält oder mit diesem zusammen verwendet wird oder im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommt, enthält vorzugsweise synthetische Aniontenside des Sulfat- oder Sulfonat-Typs, in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 18 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel. Als für den Einsatz

in derartigen Mitteln besonders geeignete synthetische Aniontenside sind die Alkyl- und/oder Alkenylsulfate mit 8 bis 22 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- 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 besonders bevorzugt einsetzbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören die oben erwähnten sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, so genannte 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. Zu den einsetzbaren Aniontensiden sind auch die Salze von Sulfobernsteinsäureestern zu rechnen, 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. Als weiteres synthetisches Aniontensid kommt Alkylbenzolsulfonat in Frage.

[0016] Eine weitere Ausführungsform der 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.-%.

[0017] 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.

[0018] 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.

[0019] Als weitere fakultative tensidische Inhaltsstoffe kommen Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäurereifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuregemischen, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifen geeignet sind. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 Gew.-% bis 100 Gew.-% aus gesättigten C₁₂-C₁₈-Fettsäurereifen und zu bis 50 Gew.-% aus Ölsäurereife 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.

[0020] Gewünschtenfalls können die Mittel auch Betaine und/oder kationische Tenside enthalten, die – falls vorhanden – vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 7 Gew.-% eingesetzt werden. Unter diesen sind Esterquats besonders bevorzugt.

[0021] 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 Phthaloylaminoperoxycapronsäure, Wasserstoffperoxid, Alkaliperborat, das als Tetra- oder Monohydrat vorliegen kann, Percarbonat, Perpyrophosphat und Persilikat, die in der Regel als Alkalisalze, insbesondere als Natriumsalze, vorliegen. Derartige Bleichmittel sind in Waschmitteln, welche einen erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff enthalten, vorzugsweise in Mengen bis zu 25 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, vorhanden, wobei insbesondere Percarbonat zum Einsatz kommt. Die fakultativ vorhandene Komponente der Bleichaktivatoren umfaßt die üblicherweise verwendeten N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natriumisononanoyl-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.

[0022] 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.-%.

[0023] Das Mittel enthält vorzugsweise 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören insbesondere solche aus der Klasse der Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, sowie der polymeren (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 g/mol und 200000 g/mol, die der Copolymeren 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 Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können

auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer oder dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth-)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer 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 Maleinsäure 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)acrylsäure 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.

[0024] 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.

[0025] 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, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm. Geeignete Substitute oder Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu 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.

[0026] 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.

[0027] 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-triamino-s-triazinyl)-stilben-2,2'-disulfonsäuren, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle, insbesondere Aminoalkylenphosphonsäuren und deren Salze und bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Schauminhibitoren enthalten, wobei sich die genannten Gewichtsanteile jeweils auf gesamtes Mittel beziehen.

[0028] Lösungsmittel, die insbesondere bei flüssigen Mitteln eingesetzt werden können, sind neben Wasser vorzugsweise solche nichtwässrigen Lösungsmittel, 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.

[0029] 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 Lipolase[®], Lipozym[®], Lipomax[®], Lipex[®], Amano[®]-Lipase, Toyo-Jozo[®]-Lipase, Meito[®]-Lipase und Diosynth[®]-Lipase im Handel erhältlich. Geeignete Amylasen sind beispielsweise unter den Namen Maxamyl[®], Termamyl[®], Duramyl[®] und Purafect[®] OxAm handelsüblich. Die einsetzbare Cellulase kann ein aus Bakterien oder Pilzen gewinnbares Enzym sein, welches ein pH-Optimum vorzugsweise im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich von 6 bis 9,5 aufweist. Derartige Cellulasen sind unter den Namen Celluzyme[®], Carezyme[®] und Ecostone[®] handelsüblich. 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.

[0030] 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, Boronsäu-

rederivate, Calciumsalze, beispielsweise Ca-Ameisensäure-Kombination, Magnesiumsalze, und/oder schwefelhaltige Reduktionsmittel.

[0031] 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 granuläre, wasserlösliche Trägersubstanzen gebunden.

[0032] 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 $\text{-O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{-O-}$ als auch Polymerdioleinheiten $\text{-O-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{-O-}$ vor. Das molare Verhältnis von Monomerdioleinheiten zu Polymerdioleinheiten beträgt vorzugsweise 100:1 bis 1:100, insbesondere 10:1 bis 1:10. In den Polymerdioleinheiten liegt der Polymerisationsgrad b vorzugsweise im Bereich von 4 bis 200, insbesondere von 12 bis 140. Das Molekulargewicht 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 Sulfo-phthalsäure, Sulfoisophthalsäure und Sulfoterephthalsäure sowie deren Gemischen ausgewählt. Sofern deren Säuregruppen nicht Teil der Esterbindungen im Polymer sind, liegen sie vorzugsweise in Salzform, insbesondere als Alkali- oder Ammoniumsalz vor. Unter diesen sind die Natrium- und Kaliumsalze besonders bevorzugt. Gewünschtenfalls können statt des Monomers HOOC-Ph-COOH geringe Anteile, insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% bezogen auf den Anteil an Ph mit der oben gegebenen Bedeutung, anderer Säuren, die mindestens zwei Carboxylgruppen aufweisen, im schmutzablösevermögenden Polyester enthalten sein. Zu diesen gehören beispielsweise Alkylen- und Alkenylendicarbonsäuren wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure. Zu den bevorzugten Diolen $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$ 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 $\text{HO-CH}_2\text{-CHR}^{11}\text{-OH}$, in der R^{11} die obengenannte Bedeutung besitzt, besonders bevorzugt. Beispiele für Diolkomponenten sind Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Decandiol, 1,2-Dodecandiol und Neopentylglykol. Besonders bevorzugt unter den polymeren Diolen ist Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse im Bereich von 1000 g/mol bis 6000 g/mol.

[0033] 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, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Undecensäure, Laurinsäure, Lauroleinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Myristoleinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Petroselinensäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolaidinsäure, Linolensäure, Eläostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Behensäure, Erucasäure, Brassidinsäure, Clupanodonsäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, Benzoessäure, die 1 bis 5 Substituenten mit insgesamt bis zu 25 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen tragen kann, beispielsweise tert.-Butylbenzoessäure. Den Endgruppen können auch Hydroxymonocarbonsäuren mit 5 bis 22 C-Atomen zugrundeliegen, zu denen beispielsweise Hydroxyvaleriansäure, Hydroxycapronsäure, Ricinolsäure, deren Hydrierungsprodukt Hydroxystearinsäure sowie o-, m- und p-Hydroxybenzoessäure gehören. Die Hydroxymonocarbonsäuren können ihrerseits über ihre Hydroxylgruppe und ihre Carboxylgruppe miteinander verbunden sein und damit mehrfach in einer Endgruppe vorliegen. Vorzugsweise liegt die Anzahl der Hydroxymonocarbonsäureeinheiten pro Endgruppe, das heißt ihr Oligomerisierungsgrad, im Bereich von 1 bis 50, insbesondere

von 1 bis 10. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 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. 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.

[0034] 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 Extrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt.

[0035] Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Mitteln in Tablettenform, die einphasig oder mehrphasig, einfarbig oder mehrfarbig und insbesondere aus einer Schicht oder aus mehreren, insbesondere aus zwei Schichten bestehen können, geht man vorzugsweise derart vor, dass man alle Bestandteile – gegebenenfalls je einer Schicht – in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Presskräften im Bereich von etwa 50 bis 100 kN, vorzugsweise bei 60 bis 70 kN verpresst. Insbesondere bei mehrschichtigen Tabletten kann es von Vorteil sein, wenn mindestens eine Schicht vorverpresst wird. Dies wird vorzugsweise bei Presskräften zwischen 5 und 20 kN, insbesondere bei 10 bis 15 kN durchgeführt. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Bruch- und Biegefestigkeiten von normalerweise 100 bis 200 N, bevorzugt jedoch über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 10 g bis 50 g, insbesondere von 15 g bis 40 g auf. Die Raumform der Tabletten ist beliebig und kann rund, oval oder eckig sein, wobei auch Zwischenformen möglich sind. Ecken und Kanten sind vorteilhafterweise abgerundet. Runde Tabletten weisen vorzugsweise einen Durchmesser von 30 mm bis 40 mm auf. Insbesondere die Größe von eckig oder quaderförmig gestalteten Tabletten, welche überwiegend über die Dosiervorrichtung beispielsweise der Geschirrspülmaschine eingebracht werden, ist abhängig von der Geometrie und dem Volumen dieser Dosiervorrichtung. Beispielhaft bevorzugte Ausführungsformen weisen eine Grundfläche von (20 bis 30 mm) × (34 bis 40 mm), insbesondere von 26 × 36 mm oder von 24 × 38 mm auf.

[0036] 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.

[0037] 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, Farb- und/oder Duftstoff Wasser und/oder wassermischbares Lösungsmittel.

[0038] 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 Aniontensid, 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% nicht-ionisches Tensid und bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 25 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonat und/oder -hydrogencarbonat.

Beispiele

Beispiel 1: Bestimmung des Aggregationsparameters X_{ag}

[0039] Bei 25 °C wurde unter Verwendung eines TE3-Ring/Plattentensiometers von Lauda die Oberflächenspannung γ einer auf pH 8,5 eingestellten wässrigen Lösung von 0,07 g/l Natriumlaurylathersulfat × 2 EO

(FAEOS; Texapon® NSO) gemessen. Die Messung wurde mit ansonsten gleichen Lösungen, die aber zusätzlich 0,2 g/l des jeweils zu untersuchenden Polyamins enthielten, wiederholt. Der Aggregationsparameter X_{ag} wurde bestimmt, indem der Messwert des Systems ohne Wirkstoff von dem des Systems mit Wirkstoff subtrahiert wurde.

$$X_{ag} = \gamma_1(\text{Tensid} + \text{Wirkstoff}) - \gamma_2(\text{Tensid})$$

[0040] Getestet wurden Polyethylenimine (mittleres Molgewicht 600 g/mol), die mit 5 Equivalenten Propylenoxid und 39,5 Equivalenten Ethylenoxid (P1), mit 5 Equivalenten Propylenoxid und 15 Equivalenten Ethylenoxid (P2), mit 10 Equivalenten Propylenoxid und 35 Equivalenten Ethylenoxid (P3), oder mit mit 15 Equivalenten Propylenoxid und 30 Equivalenten Ethylenoxid (P4) umgesetzt worden waren. Zum Vergleich wurden ein Polyethylenimin (mittleres Molgewicht 600 g/mol), das mit 15 Equivalenten Ethylenoxid und 5 Equivalenten Propylenoxid (V1) umgesetzt worden war, und ein Polyethylenimin (mittleres Molgewicht 1300 g/mol), das mit 43 Equivalenten Ethylenoxid (V2) umgesetzt worden war, ebenfalls getestet.

[0041] Es wurden die in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Aggregationsparameter ermittelt:

Tabelle 1: Aggregationsparameter der Tensid-Wirkstoff Systeme

System	Xag
FAEOS + P1	2,0
FAEOS + P2	3,9
FAEOS + P3	4,8
FAEOS + P4	6,6
FAEOS + V1	0,9
FAEOS + V2	-0,6

Beispiel 2:

[0042]

Tabelle 2: Waschmittelzusammensetzungen (Angaben in Gew %)

	A	B	C	D	E	F	G	H
C9-13-Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz	9	10	6	6	5	15	15	9
C12-18-Fettalkohol mit 7 EO	8	9	6	6	5	6	6	10
C12-14-Fettalkoholsulfat mit 2EO	-	-	8	8	10	2	2	5
C12-18-Fettsäure, Na-Salz	4	3	3	-	4	2	-	7
Zitronensäure	2	3	3	3	2	2	2	3
Natriumhydroxid, 50 %	3	3	2	2	3	3	3	4
Borsäure	1	1	1	1	1	1	1	1
Enzyme	+	+	+	+	+	+	+	+
Parfüm	1	0,5	0,5	0,5	1	1	1	1
Propandiol	-	-	-	-	-	5	5	-
Ethanol	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	5
PVA/Maleinsäure-Copolymer	0,1	-	0,1	-	-	-	-	-
Optischer Aufheller	-	0,1	-	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
Trübungsmittel	0,2	-	-	-	-	-	-	-

Phosphonsäure, Na-Salz	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Erfindungswesentlicher Wirkstoff	2	2	2	2	2	2	2	2
Wasser	auf 100							

Beispiel 3: Waschversuche

[0043] Haushaltswaschmaschinen (Miele® W 1514) wurden mit 3,5 kg sauberer Begleitwäsche sowie mit mit einer standardisierten Make up-Anschmutzung (Sofort Glatt Effekt Jade® Honey 045) versehenen Testtextilien aus Baumwolle und Schmutzballast beladen. 75 ml des in Beispiel 2 aufgeführten Waschmittels C mit den in Beispiel 1 aufgeführten Wirkstoffen wurden eindosiert und es wurde bei 40°C gewaschen. Nach hängender Trocknung und Mangeln der Testtextilien wurde deren Weißgrad spektralphotometrisch (Minolta® CR200-1) bestimmt. In der nachfolgenden Tabelle 3 sind die Differenzen der Remissionswerte zum ansonsten gleich zusammengesetzten Waschmittel ohne den jeweiligen Wirkstoff als Mittelwerte aus 5 Bestimmungen sowie die Fehler bei der 5-fach Bestimmung (LSD) angegeben.

Tabelle 3: Waschergebnisse (Remissionsdifferenz, Angaben in %)

Wirkstoff	Remissionsdifferenz	LSD
P1	3,0	2,0
P2	3,4	2,0
P3	3,3	2,0
P4	3,3	2,0
V1	2,6	2,0

[0044] Die Waschmittel mit einem erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff zeigten eine deutlich bessere Primärwaschleistung als das ansonsten gleich zusammengesetzte Mittel, das ein ethoxyliertes und anschließend propoxyliertes Polyethylenimin enthielt.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 95/32272 A1 [0003]
- WO 2006/108857 A1 [0003]
- WO 2006/108856 [0003]
- DE 2412837 [0025]
- EP 0164514 [0025]

Patentansprüche

1. Verwendung von polyalkoxylierten Polyaminen, die erhältlich sind durch Propoxylierung und nachfolgende Ethoxylierung von Polyaminen, in Wasch- oder Reinigungsmitteln zur Verstärkung der Primärwaschkraft beim Waschen von Textilien oder beim Reinigen harter Oberflächen gegenüber Anschmutzungen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Anschmutzungen um öl- und/oder fetthaltige Anschmutzungen handelt.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die N-Atome im Polyamin durch Alkylengruppen mit 2 bis 12 C-Atomen, insbesondere 2 bis 6 C-Atomen, voneinander getrennt sind, wobei nicht sämtliche Alkylengruppen die gleiche C-Atomzahl aufweisen müssen.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamin eine mittlere Molmasse im Bereich von 500 g/mol bis 50000 g/mol, insbesondere von 550 g/mol bis 5000 g/mol aufweist.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die durchschnittliche Anzahl von Alkoxygruppen pro primärer und sekundärer Aminofunktion im polyalkoxylierten Polyamin 1 bis 100, insbesondere 10 bis 50 beträgt.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die durchschnittliche Anzahl von Propoxygruppen pro primärer und sekundärer Aminofunktion im polyalkoxylierten Polyamin 1 bis 40, insbesondere 5 bis 20, und die durchschnittliche Anzahl von Ethoxygruppen pro primärer und sekundärer Aminofunktion im polyalkoxylierten Polyamin 10 bis 60, insbesondere 15 bis 30 beträgt.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass im polyalkoxylierten Polyamin die endständige OH-Funktion zumindest einiger der Polyalkoxysubstituenten durch eine Alkylether-Funktion mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 3 C-Atomen, ersetzt ist.
8. Verfahren zum Entfernen von insbesondere öl- und/oder fetthaltigen Anschmutzungen von Textilien oder harten Oberflächen, bei dem ein Wasch- oder Reinigungsmittel und polyalkoxyliertes Polyamin, das erhältlich ist durch Propoxylierung und nachfolgende Ethoxylierung von Polyaminen, zum Einsatz kommen.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des polyalkoxylierten Polyamins in der insbesondere wässrigen Wasch- oder Reinigungsflotte 1 mg/l bis 500 mg/l, insbesondere 5 mg/l bis 100 mg/l beträgt.
10. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend polyalkoxyliertes Polyamin, das erhältlich ist durch Propoxylierung und nachfolgende Ethoxylierung von Polyaminen, insbesondere in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen