

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 903 402 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.03.1999 Patentblatt 1999/12

(51) Int. Cl.⁶: **C11D 3/22**

(21) Anmeldenummer: **98116581.4**

(22) Anmeldetag: **02.09.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **22.09.1997 DE 19741721**

(71) Anmelder:
**HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT
45764 Marl (DE)**

(72) Erfinder:

- **Brock, Michael Dr.
46514 Schermbeck (DE)**
- **Koch, Herbert Dr.
46348 Raesfeld (DE)**
- **Hardt, Peter Dr.
40789 Monheim (DE)**
- **Issberner, Jörg Dr.
47798 Krefeld (DE)**
- **Mertens, Richard Dr.
47803 Krefeld (DE)**

(54) **Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen mit Chitin/Chitosan-Derivaten als Schmutzlösepolymer**

(57) Die Erfindung betrifft pulverförmige, pastöse oder flüssige Wasch- und Reinigungsmittel mit Chitin- bzw. Chitosanderivaten als schmutzabweisenden Polymer. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung dieser Wasch- und Reinigungsmittel zum Waschen und Reinigen verschmutzter Oberflächen, insbesondere von Baumwollgeweben.

EP 0 903 402 A1

BeschreibungGebiet der Erfindung

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft pulverförmige, pastöse oder flüssige Wasch- und Reinigungsmittel mit Chitin- bzw. Chitosanderivaten als schmutzabweisende Polymere. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung dieser Wasch- und Reinigungsmittel zum Waschen und Reinigen verschmutzter Oberflächen, insbesondere von Baumwollgeweben oder überwiegend Baumwolle enthaltenden Mischgeweben.

10 **[0002]** Die Zusammenstellung von Formulierungen für Wasch- und Reinigungsmittel ist eine komplexe Aufgabe, da die Formulierungen in der Lage sein müssen, Verschmutzungen der verschiedensten Art von verschmutzten Oberflächen wie z.B. Gewebeoberflächen zu entfernen.

15 **[0003]** Zur Schonung der natürlichen Ressourcen gehört nicht allein die Verwendung von Tensiden auf Basis nachwachsender Rohstoffe, sondern ganz besonders auch die Herstellung von bei gleichbleibendem Rohstoffeinsatz immer wirksameren Formulierungen, die trotzdem den Anforderungen an ihre biologische Abbaubarkeit genügen. Darüber hinaus müssen die immer kompakter werdenden tensidhaltigen Formulierungen für Wasch- und Reinigungsmittel auch bei ebenfalls aus ökologischen Gründen sinkender Wassermenge in der Waschflotte schnell in Wasser löslich sein.

[0004] All diese Anforderungen lassen sich nicht mehr allein auf physikalischem Wege erfüllen, sondern erfordern den Einsatz leistungsfähigerer Formulierungen mit neuen, nach Möglichkeit multifunktionellen Inhaltsstoffen.

20 Stand der Technik

[0005] Aus dem Stand der Technik sind Wasch- und Reinigungsmittel bekannt, die sog. "Soil-repellant"- bzw. "Soil-release"-Polymere enthalten. Diese Verbindungen bewirken unter anderem, daß sich abgelöste Schmutzstoffe nicht nieder auf dem Gewebe absetzen und somit zu einer Vergrauung führen. Zum Beispiel werden in der deutschen Patentschrift DE 28 57 292 Waschmittel beschrieben, die als schmutzabweisende Verbindung ein Polymer aus Ethylenterephthalat und Polyoxyethylenterephthalat sowie anionische ober- bzw. grenzflächenaktive Mittel in Form von nichtethoxylierten Alkoholsulfaten, mit Ethylenoxid kondensierten Alkoholsulfaten und Gemische davon enthalten.

25 **[0006]** In EP-A-0 365 103 wird eine Tensidzusammensetzung beschrieben, welche 4 bis 30 Gew.-% eines synthetischen, organischen, nichtionischen Tensids, 25 bis 80 Gew.-% Builder, 0,1 bis 2 Gew.-% Protease, 0 bis 2 Gew.-% Amylase, 0,2 bis 1 Gew.-% Cellulase, 1 bis 15 Gew.-% Wasser und als weiteren Bestandteil Poly(alkylenglykolerterephthalat) enthält.

30 **[0007]** DE-A-14 69 403 beschreibt ein Verfahren zur oberflächenverändernden Behandlung von aus Polyestern abgeleiteten Artikeln. Dabei sind die hergestellten Polyester aus Ethylenterephthalat-Einheiten (ET) aufgebaut mit ET : POET = 2 - 6 : 1, wobei Polyethylenglykole mit Molgewichten von 1 000 - 4 000 eingesetzt werden (POET = Polyoxyethylenterephthalat) Die Beschichtung der Faser erfolgt durch Wärmebehandlung mit dem Polyester bei Temperaturen von ca. 90 °C, wodurch das Gewebe eine dauerhafte Oberflächenbehandlung erfährt, die neben einer Wirkung als Schutzschicht auch eine statische Aufladung des Gewebes verhindert.

35 **[0008]** In US-A-4 427 557 und EP-A-0 066 944 werden anionisch modifizierte Polyester beschrieben, die neben Ethylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten als weitere Polymerisationskomponente das Natriumsalz der Sulfoisophthalsäure beinhalten. Die polymerisierten Polyethylenglykole (PEG) besitzen Molgewichte von 200 - 1 000 und ergeben nach ihrer Polymerisation mit Ethylenglykol (EG) und Terephthalsäure Polyester mit Molgewichten von 2 000 - 10 000.

40 **[0009]** US-A-3 959 230 beansprucht ET/POET-Polyester mit ET : POET = 25 : 75 - 35 : 65, wobei niedermolekulare Polyethylenglykole mit Molgewichten von 300 - 700 eingesetzt werden und die gewonnenen Polyester Molgewichte von 25 000 - 55 000 aufweisen.

45 **[0010]** Neben der Wirkung als Schmutzlösepolymer beansprucht EP-A-0 319 094 auch den Einsatz von ET/POET-Copolymeren als Textilhilfsmittel zur Behandlung von Wäsche im automatischen Wäschetrockner. Hierbei werden besonders die Vorteile der antistatischen Eigenschaften der mit Schmutzlösepolymer behandelten Wäsche herausgestellt.

50 **[0011]** Als kostengünstige Konfektionierung der Schmutzlösepolymeren, d. h. als ein Verfahren zum Einbringen von Schmutzlösepolymeren in eine wäßrige Formulierung bzw. in die Waschflotte, wird in US-A-4 740 326 ein Beschichten (Coating) auf einen wasserunlöslichen Träger beschrieben. Als Pfropfungsgrundlage dienen verschiedene Fasersysteme wie z.B. Nylon bzw. eine sog. Reemay-Faser.

55 **[0012]** Als eine weitere Variation der o.g. Polyester wird das Einbringen von verzweigten monomeren Glykolbausteinen beansprucht, wie z.B. 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen- und 3-Methoxy-1,2-propylenglykol (EP-A-0 241 985).

[0013] Die Leistung (Performance) der eingesetzten Schmutzlösepolymere kann in anionischen oder nichtionischen Tensidformulierungen besonders durch Zusatz von Tensiden auf Basis von Polyhydroxyfettsäureamiden (Glucamide) gesteigert werden (WO 92/06 152).

[0014] Eine weitere Modifizierung der Polyester beinhaltet den Einbau von kationischen Komponenten auf Basis quaternärer Stickstoffverbindungen, die im Vergleich zu nichtionischen Polyestern noch wirkungsvoller sein sollen (US-A-4 956 447).

[0015] In EP-A-0 253 567 und EP-A-0 357 280 werden im besonderen auch endgruppenverschlossene Polyester (capped polyesters) beschrieben, die zum einen durch nichtionische Gruppen, wie z. B. C1 - C4-Alkyl, C1 - C4-Hydroxyalkyl und C1-C4-Acyl, als auch durch ionische Succinatgruppen verschlossen werden.

[0016] Die Aktivität eines Schmutzlösepolymers in einer Flüssigwaschmittelformulierung sowie die Lagerstabilität der Formulierung läßt sich nach Aussagen von DE-A-34 11 941 durch Zusatz geringer Salzmengen verbessern.

[0017] Als eine weitere Form der Konfektionierung von Schmutzlösepolymeren beschreibt DE-A-33 24 258 das Lösen bzw. Dispergieren eines PET/POET-Polyesters mit PET : POET = 2 - 6 : 1 in einem flüssigen, nichtionischen Tensid und Versprühen dieser Mischung auf einen Builder (PET-Polyethylenterephthalat).

[0018] Durch die Lagerung der Schmutzlösepolymere zusammen mit alkalischen Waschmittelkomponenten erfahren sie Aktivitätsverluste, die auf eine Hydrolyse der Esterbindungen zurückzuführen sind. Dem kann entgegengewirkt werden durch Zusammenschmelzen von PET/POET-Copolymeren mit Alkalimetallpolyacrylaten bei 70 - 150 °C und anschließender Pulverisierung (US-A-4 571 303, US-A-4 569 772).

[0019] Als besonderer Vorteil wird in DE-A-37 27 727 bei der Herstellung von PET/POET-Copolymeren der Einsatz von PET herausgestellt, das aus Abfallflaschen gewonnen wurde.

[0020] DE-A-40 01 415 beansprucht die Darstellung und Verwendung eines Polyesters als vergrauungsinhibierender und schmutzablösender Zusatz zu pulverförmigen und flüssigen Waschmitteln. Die Polyester werden durch Kondensation von mindestens 2 Carboxylgruppen enthaltenden Carbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen erhalten. Zusätzlich werden noch alkoxylierte mehrwertige Alkohole eingesetzt, die durch Anlagerung von 5 - 80 mol/mol Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) gewonnen werden. Die Produkte zeichnen sich durch eine verbesserte Wirksamkeit und eine bessere Verträglichkeit mit flüssigen und pulverförmigen Waschmittelformulierungen aus.

[0021] In der EP-A-0 523 956 wird eine Waschmittelformulierung beschrieben, die ein wasserlosliches bzw. wasserdispergierbares Copolymer beinhaltet, das ein UV-absorbierendes Monomer enthält. Die Herstellung dieses Schmutzlösepolymers erfolgt durch Polykondensation von DMT mit EG, PEG (Molgewicht 200 - 3 000) und Methyl-4-aminobenzoat (DMT = Dimethylterephthalat).

[0022] Merkmal der zur Zeit beanspruchten Schmutzlösepolymere ist, daß sie ausschließlich auf hydrophoben Fasern wie z.B. Polyester, Nylon bzw. Mischgeweben, die hydrophobe Fasern enthalten, wirksam sind. Auf reiner Baumwollfaser zeigen die im Stand der Technik beschriebenen Polymere keinerlei Wirkung.

[0023] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Wasch- und Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen, die ausgezeichnete Reinigungswirkung zeigen, gleichzeitig aber auch verbesserte schmutzablösende Eigenschaften insbesondere an Baumwollgewebe aufweisen.

Beschreibung der Erfindung

[0024] Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch Zusatz von Chitin- und Chitosan(derivaten) zu herkömmlichen Waschmitteln die Reinigungsleistung besonders an verschmutztem Baumwollgewebe erheblich gesteigert werden kann.

[0025] Gegenstand der Erfindung sind somit pulverförmige, pastöse oder flüssige Wasch- und Reinigungsmittel, die

- 1 bis 80 Gew.-% Tenside
- 0 bis 60 Gew.-% wasserenthärtende Silikate
- 0 bis 40 Gew.-% sonstige anorganische und/oder organische Builder
- 0 bis 30 % Cobuilder
- 0,05 bis 25 Gew.-% eines schmutzabweisenden und schmutzlösenden Polymers bestehend aus einem Chitin- bzw. Chitosanderivat und
- die Differenz zu 100 Gew.-% weitere funktionelle Hilfsstoffe und gegebenenfalls Wasser

enthalten.

[0026] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Wasch- und Reinigungsmittel zum Waschen und Reinigen verschmutzter Oberflächen, insbesondere von Baumwollgeweben.

[0027] Chitin (chemisch: [Poly-(β-1,4-N-acetyl-D-glucosamin)]) z. B. aus Schalenresten von Krustentieren ist als nachwachsender Rohstoff aus der Klasse der Polysaccharide kostengünstig und steht in großen Mengen zur Herstellung von Chitosan zur Verfügung. Bei dem Herstellungsprozeß wird Chitin mittels Basen deprotoniert, mit Mineralsäuren demineralisiert und anschließend mit starken Basen deacetyliert. Bei der Behandlung mit starken Basen findet im letzten Behandlungsschritt gleichzeitig eine partielle Spaltung der Glycosidbindungen und somit Kettenabbau statt, Chitin

hat ein Molgewicht von ca 400 000, nach der Basenbehandlung erhält man Chitosane mit unterschiedlichsten Molekulargewichten von 5 000 bis 400 000 und einem Deacetylierungsgrad von 5 bis 95 %.

[0028] Entsprechende Verfahren zur Herstellung von Chitosan sind beispielsweise in der WO 91/05808 und der EP 0 382 150 B1 beschrieben.

5 [0029] Derzeit besteht ein Hauptanwendungsgebiet dieser Polymere bei der Herstellung von Kosmetika, Pharmazeutika und als Zusatzstoff zu Nahrungsmitteln.

[0030] Chitin läßt sich als Polysaccharid durch Reaktion an den freien OH-Gruppen zu zahlreichen O-Alkyl- oder O-Acyl-Derivaten umsetzen. Nachteilig ist jedoch die begrenzte Löslichkeit in den gängigen Lösemitteln. Chitosan hingegen verfügt über zahlreiche freie primäre Aminogruppen, die zu zusätzlichen Reaktionen befähigt sind. Dazu zählen z. B. die Reaktionen der freien Aminogruppen zu O/N-Alkyl-, O/N-Acyl-, O/N-Aryl-Derivaten, die Sulfatierung zu O/N-sulfatiertem Chitosan sowie zur Salzbildung. Für die Modifizierung der Aminogruppen des Chitosans stehen alle Reaktionen zur Verfügung, die primäre Aminogruppen eingehen können, z. B. Bildung von Amiden, sek. und tert. Aminen, Schiffchen Basen, quartäre Ammoniumsalzen, Iminen, Enaminen, Amidinen und Aminen.

15 [0031] Als Derivate von Chitosan sind auch Copolymere mit anderen Zuckerbausteinen, die sogenannten Glucosaminglykane bekannt. Dazu zählen u. a. Hyaluronsäure, Chondroitinsulfat, Heparin und deren deacetylierten Derivate.

[0032] Die erfindungsgemäßen kationischen Chitosan-Derivate können nach den bekannten Methoden der Herstellung von kationischen Polysacchariden hergestellt werden. So erhält man beispielsweise durch Umsetzung von Chitosan mit Säuren, wie etwa Essigsäure, ein Chitosan-Ammoniumsalz. Eine weitere erfindungsgemäße kationische Form ist durch die Reaktion der Aminogruppe des Chitosans mit Reagentien, die die C-Halogen Gruppe aufweisen, beispielsweise Alkylhalogenide wie Methylchlorid und Cyanurchlorid, erhältlich. Um Vernetzungsreaktionen bei polyfunktionellen Modifizierungsreagentien zu vermeiden, wählt man niedrige Substitutionsgrade (DS) von kleiner 0,5, bevorzugt von kleiner 0,1. Das in dem vorliegenden Anwendungsbeispiel eingesetzte Chitosan/Cyanursäurechlorid hatte einen DS von 0,025.

25 [0033] Bei der kationischen Modifizierung kann durch hydrophobe Reste des Reagenzes mit steigendem Substitutionsgrad die Löslichkeit des modifizierten Chitosans abnehmen, was jedoch ihre Wirkung als Schmutzlösepolymer nicht beeinträchtigt.

[0034] Die Einsatzmengen an Schmutzlösepolymer betragen beispielsweise 0,05 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige Formulierung. Die Chitin- und Chitosanderivate werden vorzugsweise in phosphatfreien und in phosphatreduzierten Waschmitteln verwendet.

30 [0035] Die erfindungsgemäßen Schmutzlösepolymer sind in Wasser löslich oder können darin dispergiert werden. Vorzugsweise werden sie in einer kationisierten Form eingesetzt.

[0036] Sie können in verschiedenen Formen bei der Herstellung von Waschmitteln eingesetzt werden, wie z.B. in Form einer wäßrigen Lösung als Dispersion oder als Pulver.

35 [0037] Soweit die erfindungsgemäßen Schmutzlösepolymer als Feststoffe anfallen, ist es von Vorteil, diese in Form von schütt- und rieselfähigen Granulaten in die Waschmittelformulierung einzubringen.

[0038] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können anionische, nichtionische kationische oder zwitterionische Tenside enthalten. In Mitteleuropa werden typischerweise Gemische aus anionischen und nichtionischen Produkten verwendet, die synergistische Wascheffekte zeigen und häufig mit Seifen kombiniert werden. Es können aber auch ausschließlich anionische bzw. nichtionische Tenside eingesetzt werden. Die Tensidmenge beträgt für feste 40 Waschmittel 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 30 Gew.-%, für pastöse und Flüssigformulierungen 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 60 Gew.-%.

[0039] Weitere funktionelle Hilfsstoffe sind außer den wasserenthärtenden Silikaten, Buildern und Cobuildern die in Wasch- und Reinigungsmittel üblichen Zusatzstoffe wie insbesondere Enzyme, Enzymstabilisatoren, Bleichsysteme bestehend aus Bleichmittel und Bleichaktivatoren, chelatbildende Agenzien/Komplexbildner, Komponenten zur Entfernung von Ton- und Lehmschutz und zur Verhinderung der Wiederanschmutzung, optische Aufheller, Schauminhibitoren, Textilweichmacher, Trager, Hydrotropica, Prozeßhilfsmittel, Farbstoffe, Pigmente, Parfüms, Konservierungsmittel, Pufferungssysteme, Magnesiumsalze und ggf. Wasser, Alkohole und andere Solubilisierungsmittel.

[0040] Die Wasch- und Reinigungsmittel enthalten somit:

50 **a.) anionische Tenside:** Als Beispiele für anionische grenzflächenaktive Substanzen, die für Kombinationen eingesetzt werden, können Ethercarbonsäuren und deren Salze, Alkylsulfonate, alpha-Olefin sulfonate, alpha-Sulfonfettsäurederivate, Sulfonate höherer Fettsäureester, höhere Alkoholsulfate (primär und sekundär), Alkoholethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Sulfate von alkoxylierten Carbonsäurealkanolamiden, Salze von Phosphateestern, Tauride, Isethionate, lineare Alkylbenzolsulfonate, verbrückte Alkylbenzolsulfonate (wie DOWFAX®-Typen der Firma Dow), Alkylarylsulfonate, Sulfate der Polyoxyethylenfettsäureamide und Derivate von Acylaminosäuren, Alkylethercarbonsäuren, Alkyl- und Dialkylsulfosuccinate, Alkenylsulfosuccinate, Alkyl- oder Alkenylsarcosinate und sulfatierte Glycerinalkylether genannt werden.

Das Gegenion des anionischen Tensids ist vorzugsweise ausgewählt aus Natrium, Kalium, Magnesium,

Ammonium oder Alkanolammonium und deren Mischungen.

b.) Seifen: Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Alkali- und Alkanolaminseifen der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern-, oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische geeignet sind.

c.) nichtionische Tenside: Als weitere Bestandteile können die Wasch- und Reinigungsmittel bekannte Verbindungen aus der Gruppe der nichtionischen Tenside enthalten.

Als nichtionische Tenside kann das erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel insbesondere niedrig- und höherethoxylierte Alkohole enthalten. Die ethoxylierten Alkohole leiten sich insbesondere von primären Alkoholen mit vorzugsweise 6 bis 18 Kohlenstoffatomen ab. Die niedrigethoxylierten Fettalkohole weisen durchschnittlich 1 bis 8 Mol und die höherethoxylierten Alkohole durchschnittlich 9 bis 22 Mol Ethylenoxid/Mol Tensid auf. Dabei stellen die angegebenen Ethoxylierungsgrade statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Der Alkoholrest kann linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein, bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, z.B. aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt.

Neben ethoxylierten Alkoholen können natürlich auch propoxylierte bzw. Mischungen von ethoxylierten/propoxylierten Alkoholen eingesetzt werden.

Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).

Weitere nichtionische Tenside, die in Kombination mit den oben genannten nichtionischen Tensiden eingesetzt werden können, sind alkoxylierte Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/21598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der Patentanmeldung WO 90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Ohne die Formulierungen darauf einzuschränken, seien als weitere Beispiele für nichtionische grenzflächenaktive Substanzen Fettsäureglyceride, Fettsäurepolyglyceride, Fettsäureester, alkoxylierte Fettsäureglyceride, Polyoxyethylenoxypropylenglykolfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Polyoxyethylen-Rhizinusöl- oder gehärtete Rhizinusölderivate, Polyoxyethylenlanolinderivate, Polyoxyethylenfettsäureamide, Polyoxyethylenalkylamine, Derivate von Alkanolaminen, Alkylaminoxide, Derivate von Eiweißhydrolysaten, Hydroxymischether, Alkylpolyglycoside und Alkylglucamide (z. B. N-Methyl-alkylglucamide) genannt.

d.) kationische Tenside: Als Beispiele für kationische gängige grenzflächenaktive Substanzen, die für Kombinationen eingesetzt werden können, seien Alkyltrimethylammoniumsalze, Dialkyldimethylammoniumsalze, Alkyldimethylbenzylammoniumsalze, Alkylpyridiniumsalze, quaternierte Fettsäureester von Alkanolaminen, Alkylisochinoliniumsalze, Benzethoniumchloride und kationische Acylaminosäurederivate genannt.

e.) Ampholyte und Betaine: Als Beispiele für Ampholyte und Betaine, die für Kombinationen eingesetzt werden können, seien Carbobetaine, wie z. B. Kokosacylamidopropylidimethylbetain, Acylamidopentandiethylbetain, Dimethylammoniohexanoat-acylamidopropan- (oder -ethan-)dimethyl (oder-diethyl)betain - alle mit C-Kettenlängen zwischen 10 und 18, Sulfobetaine, Imidazolinderivate, Sojaöllipide und Lecithin genannt. Die oben erwähnten Amin-N-oxide können auch in polymerer Form vorliegen, wobei ein Verhältnis Amin- zu Amin-N-oxid von 10 : 1 bis 1 : 1 000 000 vorliegen muß. Das mittlere Molgewicht beträgt 500 bis 1 000 000, besonders bevorzugt jedoch 5 000 bis 100 000.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können weiterhin die folgenden Bestandteile enthalten.

f.) Enzyme: Eine ganze Reihe von Enzymen können in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten sein, so zum Beispiel Proteasen, Amylasen, Lipasen, Cellulasen und Peroxidasen sowie Mischungen der jeweiligen Enzyme. Auch andere Enzyme können in Waschmittelformulierungen eingearbeitet werden, wobei sie, wie die vorgenannten, von verschiedenster Herkunft aus Bakterien, Pilzen, z. B. Hefepilzen, und anderen Pflanzen stammen aber auch tierischen Ursprungs sein können.

Unterschiedliche Faktoren bestimmen die Auswahl einzelner Enzyme, wie beispielsweise die pH-Aktivitäts- und/oder -Stabilitätsoptima, die Thermostabilität, die Stabilität gegenüber verschiedenen Tensiden, Buildern usw. Enzyme werden in Einwaagen bis zu 50 mg, bevorzugt 0,01 mg bis 3 mg aktives Enzym auf ein Gramm Waschmittelformulierung eingesetzt, d. h. 0,001 % bis 5 % in den erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen. Für Proteasen gilt eine Einsatzkonzentration einer Aktivität von 0,005 bis 0,1 Anson Einheiten (Anson Units = AU) pro Gramm erfindungsgemäßer Formulierung.

Die Enzyme können in an sich bekannter Weise an Trägerstoffen adsorbiert, in Hüllsubstanzen eingebettet und/oder mit Hilfe von Trägersubstanzen granuliert worden sein, um sie leichter handhabbar zu machen und gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen, wenn sie in teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel eingearbeitet werden sollen.

5

g.) Enzymstabilisatoren: Dazu gehören wasserlösliche Quellen von Calcium-oder/und Magnesiumionen, die häufig zugesetzt werden müssen, damit das Buildersystem nicht auch diese Zentralatome der Enzyme entfernt und sie damit deaktiviert. Calciumionen sind hier im allgemeinen effektiver als Magnesiumionen. Zusätzliche Stabilisierung kann durch den Zusatz von Boraten (z.B. Severson, US 4 537 706) erfolgen. Typischerweise enthalten die erfindungsgemäßen Formulierungen 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20, besonders bevorzugt 5 bis 15 und ganz besonders bevorzugt 8 bis 12 Millimole Calciumionen pro Liter Endformulierung.

10

Obwohl die Konzentration in verschiedenen Formulierungen abhängig von den verwendeten Enzymen variieren kann, sollten immer genug Calciumionen nach der Komplexbildung durch das Buildersystem und durch Seifen verfügbar sein, um die Enzyme aktiviert zu halten. Jedes wasserlösliche Calcium- oder Magnesiumsalz kann verwendet werden, es seien hier die folgenden Beispiele, ohne die erfindungsgemäßen Formulierungen darauf einzuschränken, erwähnt: Calciumchlorid, -formiat, -sulfat, -hydroxid, -malat, -maleat, -acetat und die entsprechenden Magnesiumsalze. Abhängig von der Menge und Art der verwendeten Enzyme enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen 0,05 % bis 2 % wasserlösliche Calcium- und/oder Magnesiumsalze.

15

Boratstabilisatoren können zu 0,25 % bis 10 %, bevorzugt 0,5 % bis 5 % und besonders bevorzugt 0,75 % bis 3 %, berechnet als Borsäure, in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten sein. Die zugesetzten Boratstabilisatoren müssen in der Lage sein, Borsäure bilden zu können - hier ist der direkte Einsatz von Borsäure bevorzugt - doch können auch, ohne darauf einzuschränken, Boroxid, Borax, andere Alkaliborate und substituierte Borsäuren, wie z. B. Phenyl-, Butyl- und p-Bromphenylborsäure, eingesetzt werden.

20

h.) Bleichsysteme - Bleichmittel und Bleichaktivatoren: Für die erfindungsgemäßen Formulierungen ist die Verwendung eines Bleichsystems, sei es Bleichmittel und -aktivator oder lediglich ein Bleichmittel, optional. Sofern verwendet, werden die Bleichmittel in Mengen von 0,5 bis 30 %, bevorzugt 5 bis 20 % eingesetzt. Sofern eingesetzt, werden Bleichaktivatoren in Mengen von 0,1 bis 60 % des Bleichmittels verwendet. Bevorzugt werden also 0,5 bis 40 % Bleichsystem, bezogen auf die erfindungsgemäße Formulierung, eingesetzt. Alle für die Reinigung von Textilien, harten Oberflächen oder andere Reinigungsaufgaben geeignete Bleichmittel können eingesetzt werden. Dazu zählen sowohl auf Sauerstoffbasis arbeitende Bleichmittel wie auch andere Systeme. Perborate, z. B. Natriumperborate, sei es als Mono- oder Tetrahydrat, können eingesetzt werden, ebenso wie Percarbonsäure-Bleichmittel und deren Salze. Zu den geeigneten Vertretern dieser Klasse zählen Magnesiumperoxyphthalat-hexahydrat, Magnesium-metachlorperbenzoat, 4-Nonylamino-4-oxoperoxybutansäure, Diperoxydodecandisäure und, besonders bevorzugt, 6-Nonylamino-6-oxoperoxycaprinsäure (Burns et al., US 4 634 551). Persauerstoffbleichmittel können ebenfalls eingesetzt werden. Zu geeigneten Vertretern dieser Klasse zählen Natriumcarbonatperoxyhydrat und vergleichbare Percarbonate, Natriumpyrophosphatperoxyhydrat, Harnstoffperoxyhydrat, Natriumperoxid und Persulfatbleichmittel. Auch Mischungen von Bleichmitteln können in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen eingesetzt werden.

25

30

35

Persauerstoffbleichmittel werden bevorzugt mit Bleichaktivatoren kombiniert, zu denen, ohne die erfindungsgemäßen Formulierungen darauf zu beschränken, Nonanoyloxy-phenylsulfonat, Tetraacetylenylendiamin und deren Mischungen sowie andere in US 4 634 551 erwähnte Kombinationen von Bleichmitteln und -aktivatoren gehören. Ganz besonders bevorzugt als Bleichaktivatoren sind Amidderivate der Formeln $R^1N(R^5C(O)R^2C(O)L$ oder $R^1C(O)N(R^5)R^2C(O)L$, wobei R^1 eine Alkylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^2 eine Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R^5 ein Wasserstoffatom oder Alkyl-, Aryl- oder Alkylaryl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und L jedwede für nucleophile Substitutionen geeignete Abgangsgruppe (z. B. Phenylsulfonat) bedeuten. Als Beispiele seien hier die folgenden Verbindungen erwähnt: (6-Octanamido-caproyl)oxyphenylsulfonat, (6-Nonanamido-caproyl)oxyphenylsulfonat, (6-Decanamido-caproyl)oxyphenylsulfonat und deren Mischungen. Acyllactamaktivatoren gehören zu einer anderen Klasse bevorzugter Bleichaktivatoren, hier besonders Acylcaprolactam und Acylvalerolactam mit Alkyl-, Aryl-, Alkoxyaryl- und Alkylaryl-acylgruppen, die 1 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten. Unter den nicht auf Sauerstoff basierenden Bleichmitteln gehören sulfonierte Zink- und/oder Aluminiumphthalocyanine zu den bevorzugten Systemen.

40

45

50

i.) Buildersysteme: Ebenfalls optional können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel Buildersysteme (Gesamtbuilder), die aus wasserenthärtenden Silikaten und sonstigen anorganischen und/oder organischen Buildern bestehen, enthalten. Sie werden in Waschmittelformulierungen eingesetzt, um die Partikelschmutzentfernung zu unterstützen und die Wasserhärte zu kontrollieren. Flüssigformulierungen enthalten 0 bis 50 %, bevorzugt 5 bis 50 % und besonders bevorzugt 5 bis 30 % Gesamtbuilder. Feste Formulierungen ent-

55

halten 0 bis 80 %, bevorzugt 10 bis 80 % und besonders bevorzugt 15 bis 50 % Gesamtbuilder. Höhere Konzentrationen sollen hier jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Zu den anorganischen Buildern zählen insbesondere Silikate und Alumosilikate. Beispiele für Silikatbuilder sind Alkalisilikate, besonders solche mit $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ im Verhältnis 1,6 : 1 bis 3,2 : 1 und Schichtsilikate wie Natriumsilikate vom Typ $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\text{yH}_2\text{O}$ (M steht für Na oder H, $x = 1,9 - 4$, $y = 0 - 20$). Besonders bevorzugt ist der mit SKS-6 bezeichnete Typ. Auch Magnesiumsilikate können hier eingesetzt werden. Alumosilikate sind ebenfalls nützlich in den erfindungsgemäßen Formulierungen und besonders wichtig in granularen Waschmittelformulierungen. Die verwendbaren Alumosilikatbuilder können mit der empirischen Formel $[\text{M}_z(\text{zAlO}_2)_y]_x\text{H}_2\text{O}$ beschrieben werden, z und y nehmen Werte von wenigstens 6 an, das molare Verhältnis von z zu y liegt im Bereich von 1,0 bis 0,5, x nimmt Werte von ca. 0 bis 30 an. Es kann sich sowohl um kristalline als auch um amorphe, synthetische oder natürlich vorkommende Alumosilikate handeln. Die Silikatbuilder können zu 0 bis 60 % enthalten sein

Zu den anorganischen Buildern zählen weiterhin, ohne die erfindungsgemäßen Formulierungen darauf einzuschränken, Alkali-, Ammonium- und Alkanolammoniumsalze von Polyphosphaten (z. B. Tripolyphosphate, Pyrophosphate und polymere Metaphosphate), Phosphonate, Carbonate (auch Bicarbonate und Sesquicarbonat) und Sulfate. Einige der Builder werden auch als Waschalkalien bezeichnet.

Auch organische Builder gehören zu den in den erfindungsgemäßen Formulierungen verwendbaren Buildern. Dazu gehören Polycarboxylate, wie Ethercarboxylate, (cyclisch oder acyclisch), Hydroxypolycarboxylate, Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Ethylen oder Vinylmethylether, 1,3,5-Trihydroxybenzol-2,4,6-trisulfonsäure und Carboxymethoxybernsteinsäure, die alle in Form der Säure oder ihrer Alkali-, Ammonium- oder Organoammoniumsalze eingesetzt werden können. Alkyl-, Ammonium- oder Organoammoniumsalze der Polyessigsäure sind ebenso geeignet wie Salze der Zitronensäure oder Kombinationen von verschiedenen Buildern. Alkenylbernsteinsäuren und -salze sind besonders bevorzugte organische Builder. Monocarbonsäuresalze können ebenso entweder allein oder in Kombination mit einem der vorgenannten Builder in die erfindungsgemäßen Formulierungen eingearbeitet werden.

Die anorganischen (ohne Silikate) und/oder organischen Builder sind zu 0 bis 40 % enthalten.

j.) Chelatbildende Agenzien/Komplexbildner:

In den erfindungsgemäßen Formulierungen sind optional auch Eisen- und Manganionen unter Chelatbildung komplexierende Agenzien enthalten, die zu der Gruppe der Aminocarboxylate, Aminophosphonate, polyfunktionalisierten Aromaten (z. B. Dihydroxybenzolsulfonsäurederivate) gehören. Auch Mischungen der verschiedenen Chelatisierungsagenzien sind wirksam. Ein bevorzugtes bioabbaubares chelatbildendes Agenz ist Ethylendiamindisuccinat. Die vorgenannten Agenzien werden in Anteilen von 0,1 bis 10 %, besonders bevorzugt von 0,1 bis 3,0 %, der Waschmittelformulierung eingesetzt.

k.) Komponenten zur Entfernung von Ton- oder Lehmschmutz und zur Verhinderung der Wiederanschmutzung: Die erfindungsgemäßen Formulierungen können zu diesem Zweck alkoxylierte, bevorzugt ethoxylierte, Amine, unabhängig davon, ob es sich hier um mono-, oligo- oder polymere Amine handelt, enthalten. Für feste Formulierungen liegt die Einsatzmenge bei 0,01 bis 10 %, bei Flüssigformulierungen bei 0,01 bis 5 % der Gesamtformulierung. Andere Gruppen von Verbindungen, die diese Eigenschaften aufweisen, sind kationische Verbindungen (EP-A-0 111 984), zwitterionische Polymere (EP-A-0 112 592) oder Carboxymethylcellulose, die ebenfalls das Schmutztragevermögen einer Waschflotte zu steigern vermögen. Als zusätzliche Vergrauungsinhibitoren sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise lösliche Stärkepräparate und abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Bevorzugten Einsatz findet u.a. Polyvinylpyrrolidon.

l.) Polymere Dispersionshilfen (Cobuilder): Diese Additive werden in Mengen von 0 bis 30 %, vorzugsweise 0,1 bis 7,0 %, der erfindungsgemäßen Gesamtformulierung eingesetzt, wobei es sich um Polycarboxylate oder um Polyethylenglykole handelt, die sowohl die Wirkung des eingesetzten Builders verstärken als auch Inkrustierungen und Wiederanschmutzungen verhindern und bei der Ablösung von Partikelschmutz eine Rolle spielen. Die hier einsetzbaren Verbindungen werden durch Polymerisation oder Copolymerisation von geeigneten ungesättigten Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridmonomeren erhalten. Hier sind Polyacrylate aber auch Maleinsäureanhydrid/Acrylsäure-Copolymerisate bevorzugt. Die Molekulargewichte der ersteren bewegen sich in einem Bereich von 2 000 bis 10 000, bevorzugt 4 000 bis 7 000 und besonders bevorzugt im Bereich von 4 000 bis 5 000. Geeignete Copolymerisate weisen Molgewichte von 2 000 bis 100 000, bevorzugt 5 000 bis 75 000 und besonders bevorzugt 7 000 bis 65 000 auf. Verwendbare Polyethylenglykole weisen Molgewichte im Bereich 500 bis 100 000, besonders bevorzugt 1 500 bis 10 000 auf. Auch Polyasparagat- und -glutamate können zusammen mit Zeolith-Buildern eingesetzt werden, wobei die verwendbaren Polyasparagat mittlere Molgewichte von ca. 10 000 aufweisen.

m.) Optische Aufheller: Alle nach dem Stand der Technik bekannten optischen Aufheller sind in den erfindungsgemäßen Formulierungen einsetzbar. Sie werden zu 0,05 bis 1,2 %, bezogen auf die Gesamtformulierung, eingearbeitet. Einige nicht einschränkende Beispiele für geeignete Verbindungsgruppen seien im folgenden genannt: Stilbenderivate, Pyrazoline, Cumarin, Carbonsäuren, Methincyanine, Dibenzothiophen-5,5-dioxid, Azole, 5- und 6-gliedrige Heterocyclen.

n.) Schaum-inhibitoren: Zu den Verbindungen, die in den erfindungsgemäßen Formulierungen als Schaum-inhibitoren eingesetzt werden können, gehören Monofettsäuren und ihre Salze mit C-Kettenlängen von 10 bis 24, bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Auch hochmolekulare nicht oberflächenaktive Verbindungen, wie Paraffine, Fettsäureester (z. B. Triglyceride), aliphatische Ketone, N-alkylierte Aminotriazine oder Di- bis Tetraalkyldiamin-chlortriazine, Monostearylphosphate und Monostearylalkoholphosphatester. Auch Silicone können in der vorliegenden Formulierung als Schaum-inhibitoren eingesetzt werden, ebenso wie Mischungen von Siliconen und Silan-modifizierten Silikaten, i. a. können hier Polyalkylenglykole als Lösungsmittel eingesetzt werden. Je nach genauer Zusammensetzung (d. h. Schäumvermögen der verwendeten Tenside) und Art des Schaum-inhibitors müssen 0 bis 5 % (bezogen auf die Gesamtformulierung) davon eingesetzt werden. Monofettsäuresalze werden in einer Menge von 0 bis 5 %, bevorzugt 0,5 bis 3 % eingesetzt, Silicone werden in einer Menge von 0 bis 2 %, bevorzugt 0,01 bis 1 % und besonders bevorzugt 0,25 bis 0,5 % eingesetzt.

o.) Textilweichmacher: Verschiedene im Waschprozess verwendbare Textilweichmacher können eingesetzt werden, besonders jedoch Smectit-Tone sowie andere weichmachende Tone in Mengen zwischen 0,5 und 10 % (bezogen auf die Gesamtformulierung). Die vorgenannten Weichmacher können in Kombination mit anderen Weichmachern wie Aminen und den verbreiteten kationischen Weichmachern verwendet werden.

p.) Weitere Komponenten: Weitere Komponenten können in die Wasch- und Reinigungs-mittelformulierungen eingebaut werden. Weitere Träger, Hydrotropica, Prozesshilfsmittel, Farbstoffe oder Pigmente, Parfums, Konservierungsmittel, Pufferungssysteme usw. Zur Erhöhung des Schäumvermögens und der Fettlösekraft können weitere wasserlösliche Magnesiumsalze in Mengen von 0,1 bis 2 % zugesetzt werden.

[0041] Wenn notwendig, können einige der obengenannten Tensidkomponenten auch durch Adsorption auf poröse hydrophobe Substanzen stabilisiert werden und mit einer weiteren hydrophoben Schicht versiegelt in die Formulierung eingearbeitet werden.

[0042] Flüssige Waschmittel können auch Wasser, Alkohole oder andere Solubilisierungsmittel enthalten. Der Wassergehalt der flüssigen Waschmittel liegt typischerweise zwischen 40 und 80 Gew.-%.

[0043] Bei den erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen kann es sich um pulverförmige Typen und Granulate oder um pastöse oder flüssige Produkte handeln.

[0044] Die erfindungsgemäßen Waschmittel können in an sich bekannter Weise, z. B. durch Mischen, Granulieren, Extrudieren und/oder durch Sprühtrocknung hergestellt werden. Dabei können die Gerüststoffe Zeolith und Alkalisilikat einzeln in an sich bekannter Weise und beliebiger Reihenfolge in die Mittel eingearbeitet werden.

[0045] Die Herstellung der flüssigen Waschmittelprodukte kann durch Abmischen der Komponenten erfolgen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0046] Bei den Formulierungen kann es sich um stark schäumende Einstellungen handeln, wie sie bei der Handwäsche verwendet werden, oder auch um schaumregulierte Tensidsysteme, die in der Maschinenwäsche Verwendung finden. Die Formulierungen zeigen sowohl in Textilwaschmitteln für den Haushaltsbereich wie auch in Waschmitteln für den gewerblichen Bereich sehr gute Wirksamkeit.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung eines kationischen Chitosan-Derivats durch Reaktion von Chitosan mit Cyanurchlorid

[0047] 2,5 g Chitosan werden in 250 ml einer 1 %igen Essigsäurelösung suspendiert und der pH-Wert der Suspension mit verdünnter Natronlauge auf 6,2 eingestellt.

[0048] Die Suspension wird in einem Eisbad auf 0°-5°C abgekühlt und mit einer Lösung aus 4,27 g 1,3,5-Trichlor-2,4,6-triazin in 16,0 g 1,4-Dioxan versetzt. Nach 3 stündigem Rühren bei dieser Temperatur erwärmt man auf Raumtemperatur, es entsteht dabei eine Lösung. Mit Natronlauge wird der pH-Wert der Lösung auf 11 eingestellt. Der Nie-

EP 0 903 402 A1

derschlag wird filtriert und gut mit Wasser und Aceton gewaschen. Nach mehrstündigem Trocknen des Filtrerrückstands bei 80 °C im Umlufttrockenschrank wird der Rückstand einer Elementaranalyse unterzogen und daraus der Substitutionsgrad DS berechnet.

5

10

15

Molares Verhältnis Chitosan/Reaktand	Elementaranalyse			Reaktand	DS
	N	C	H		
0,00	7,7	40,4	6,9	-	0
0,50	9,4	37,1	6,3	Cyanurchlorid	0,1
1,00	9,5	34,2	5,9	Cyanurchlorid	0,1
1,50	10,4	28,3	4,2	Cyanurchlorid	0,2
2,00	10,3	31,7	5,2	Cyanurchlorid	0,2

20 Beispiel 2

Herstellung eines kationischen Chitosan-Derivats durch Michael-Addition

25

[0049] 2,0 g Chitosan werden mit 1,6 g einer 50 %igen wäßrigen Natronlauge gut vermischt. Hierzu tropft man unter gutem Rühren 5,8 g Dimethylaminopropylacrylamid hinzu. Die Suspension wird 24 h bei 50 °C stehen gelassen und filtriert. Man wäscht den Filtrerrückstand gut mit Wasser und Aceton. Anschließend wird das Produkt bei 60 °C unter vermindertem Druck getrocknet und per Elementaranalyse untersucht.

30

35

40

Molares Verhältnis Chitosan/Reaktand	N	C	H	Reaktand	DS
0,00	7,7	40,4	6,9	-	0
3,00	10,9	43,8	8,4	N,N-Dimethylaminopropylacrylamid	0,3
6,00	11,9	44,3	9,6	N,N-Dimethylaminopropylacrylamid	0,4
3,00	8,7	38,5	7	N,N,N-Trimethylammoniummethacrylat Chlorid	0,3
6,00	9,3	38,9	7,7	N,N,N-Trimethylammoniummethacrylat Chlorid	0,4
0,50	8,1	40,7	7,4	N,N,N-Trimethylammoniumpropylacrylamid Chlorid	0,2
1,00	8,1	38,7	7,4	N,N,N-Trimethylammoniumpropylacrylamid Chlorid	0,2
6,00	8,4	36,3	8	N,N,N-Trimethylammoniumpropylacrylamid Chlorid	0,3

45

Waschversuche unter Polymerzusatz an ölverschmutzten Geweben

Versuchsdurchführung:

50

[0050] Baumwollgewebe der Wäschereiforschungsanstalt Krefeld (WFK) wurde mit einer Waschmittelformulierung (WM A), die weder Schmutzlösepolymerer noch Enzyme enthielt, bei 60 °C entappretiert.

55

[0051] Anschließend wurden jeweils ca. 40 x 40 cm große Lappen des vorbehandelten Gewebes zusammen mit Füllwäsche (3,5 kg, bestehend aus Baumwollballastgewebe, Frottee, Gerstenkorn- und Geschirrtücher) 3 mal mit der jeweiligen Versuchsrezeptur (WM A + 1 Gew.-% Schmutzlösepolymer [bezogen auf Aktivgehalt]; Standard: WM A ohne Schmutzlösepolymer) bei 40 °C gewaschen und in der Luft getrocknet.

[0052] Es wurden auf den Lappen Kreise mit einem Durchmesser von ca. 4 cm aufgezeichnet und die Remission mit Hilfe des Spektralphotometers datacolor 3890 bei 560 nm gemessen. Anschließend wurden mit einer Pipette je 3 Trop-

fen eines gebrauchten Motoröls in die Kreise getropft und die Lappen 5 Tage im Kühlschrank gelagert. Dann wurde wiederum die Remission gemessen und 1 mal mit der jeweiligen Versuchsrezeptur gewaschen. Nach dem Trocknen erfolgte eine abermalige Bestimmung der Remission, so daß abschließend das Ausmaß der Ölablösung in % errechnet werden konnte.

5 **[0053]** Die Füllwäsche wurde nach jeder Bestimmung mit WM A ausgekocht, um evtl. aufgezogene Schmutzlösepolymere zu entfernen.

Folgende Schmutzlösepolymere wurden untersucht:

10 **[0054]**

Chitosan in Essigsäure
Chitosan/Cyanurchlorid
15 Repel-O-Tex SRP 4 (handelsübliches Schmutzlösepolymer der Firma Rhone-Poulenc auf Basis ET/POET)

Waschmittelformulierung	Ölablösung in [%]
WM A (Standard)	63
WM A + 1 Gew.% Chitosan in Essigsäure	70
WM A + 1 Gew.% Chitosan/Cyanurchlorid	74
WM A + 1 Gew.% Repel-O-Tex SRP 4	64

20

25

[0055] Bei Berücksichtigung einer Fehlergrenze von ca. 5 % bei der Bestimmung der Ölablösung zeigt sich deutlich, daß die Chitosan-Derivate eine signifikante Erhöhung der Ölablösung aufweisen, während die z. Zt. eingesetzten Schmutzlösepolymere auf reiner Baumwolle Ölablösungen zeigen, die im Bereich der Fehlergrenze liegen.

30

Patentansprüche

1. Wasch- und Reinigungsmittel, die

35

- 1 bis 80 Gew.-% Tenside
- 0 bis 60 Gew.-% wasserenthärtende Silikate
- 0 bis 40 Gew.-% anorganische und/oder organische Builder
- 0 bis 30 % Cobuilder
- 0,05 bis 25 Gew.% eines Chitin- und/oder Chitosanderivats und
- Differenz zu 100 Gew.-% übliche funktionelle Hilfsstoffe und weitere übliche Komponenten

40

enthalten.

45 **2.** Wasch- und Reinigungsformulierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Formulierungen pulverförmig oder granuliert und die Tenside zu 3 bis 30 Gew.-% enthalten sind.

3. Formulierungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Formulierungen pastös oder flüssig und die Tenside zu 15 bis 60 Gew.-% enthalten sind.

50

4. Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei flüssigen Formulierungen 5 bis 30 Gew.-% Builder enthalten sind.

55

5. Wasch- und Reinigungsmittel nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

EP 0 903 402 A1

daß bei festen Formulierungen 15 bis 50 Gew.-% Builder enthalten sind.

- 5
6. Wasch- und Reinigungsmittel nach mindestens einem der vorhergehende Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es nach den Verfahren der Sprühtrocknung, Extrusion oder Granulation hergestellt wird.
 7. Verwendung der Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Waschen und Reinigen verschmutzter Oberflächen.
 - 10 8. Verwendung der Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Waschen und Reinigen von Baumwollgeweben.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 11 6581

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 607 529 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 27. Juli 1994 * Seite 3, Zeile 12 - Zeile 21; Ansprüche 1,2,17 *	1,2,8	C11D3/22

Y	EP 0 718 313 A (CIBA GEIGY AG) 26. Juni 1996 * Seite 6, Zeile 13 - Zeile 17; Ansprüche 1,7,8 *	1-8	

Y	EP 0 713 882 A (CIBA GEIGY AG) 29. Mai 1996 * Seite 3, Zeile 36 - Zeile 53 * * Seite 5, Zeile 39 - Zeile 50; Ansprüche 1,5,9 *	1-8	

D,Y	EP 0 357 280 A (PROCTER & GAMBLE) 7. März 1990 * Anspruch 1; Beispiel 7 *	1,2,5-8	

Y	EP 0 103 926 A (UNILEVER) 28. März 1984 * Seite 5, Zeile 35 - Seite 6, Zeile 7; Beispiel 10 *	1,3,4,7,8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C11D

P,X	DE 197 03 362 C (HENKEL KGAA) 20. November 1997 * Seite 5, Zeile 52 - Zeile 65; Anspruch 1 *	1,8	

E	DE 197 30 649 C (HENKEL KGAA) 24. September 1998 * Seite 5, Zeile 3 - Seite 6, Zeile 1; Tabelle 1 *	1,3,7,8	

	-/--		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12. November 1998	Prüfer Saunders, T
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C003)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 11 6581

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8944 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 89-321431 XP002083965 & JP 01 240599 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEM MFG), 26. September 1989 * Zusammenfassung * ---	1, 3, 7	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8833 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 88-230561 XP002083963 & JP 63 162797 A (LION CORP), 6. Juli 1988 * Zusammenfassung * ---	1, 7	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, no. 4, 23. Januar 1995 Columbus, Ohio, US; abstract no. 34039, Seite 153; XP000666951 * Zusammenfassung * & JP 06 287597 A (KAWAKEN FINE CHEMICALS CO.) 11. Oktober 1994 ---	1, 3, 7	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9546 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class F07, AN 95-353568 XP002083964 & JP 07 213788 A (FUKUYAMA DAIICHI DRY CLEANING YG), 15. August 1995 * Zusammenfassung * ---	1, 8	
A	EP 0 392 665 A (KAO CORP) 17. Oktober 1990 * Beispiele 1-3 * ---	1-3	
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		12. November 1998	Saunders, T
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 11 6581

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP 0 115 574 A (WELLA AG) 15. August 1984 * Beispiel 13 * -----	1,3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	12. November 1998	Saunders, T	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03/82 (P04/C03)