



(11) **EP 1 433 839 B2**

(12) **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**
Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
01.04.2015 Patentblatt 2015/14

(51) Int Cl.:
C11D 3/39 (2006.01)

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
12.09.2007 Patentblatt 2007/37

(21) Anmeldenummer: **02028958.3**

(22) Anmeldetag: **24.12.2002**

(54) **Optimiertes Wasch- und Reinigungsmittelsystem für eine verbesserte Bleichwirkung bei niedrigeren Temperaturen**

Optimised wash and cleaning compositions for an improved bleaching effect at low temperatures

Compositions de lavage et nettoyage optimisées pour un effet amélioré de blanchiment à basse température

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.06.2004 Patentblatt 2004/27

(73) Patentinhaber: **Dalli-Werke GmbH & Co. KG
52224 Stolberg (DE)**

(72) Erfinder:

- **Philippsen-Neu, Elke, Dr.**
50765 Köln (DE)
- **Enders, Bernhard**
52072 Aachen (DE)
- **Krichel, Jürgen**
52428 Jülich (DE)
- **Adriany, Claudia**
52249 Eschweiler (DE)
- **Gajewski, Michaela**
52078 Aachen (DE)

(74) Vertreter: **f & e patent**
Fleischer, Engels & Partner mbB, Patentanwälte
Braunsberger Feld 29
51429 Bergisch Gladbach (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 790 244	EP-A1- 0 106 634
WO-A-98/55579	WO-A-02/083829
WO-A1-02/12425	WO-A1-95/28465
DE-A- 10 038 180	DE-A- 10 049 237
DE-A- 19 740 669	DE-A- 19 914 353
DE-A- 19 914 812	US-A- 5 928 929
US-B1- 6 174 853	

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 1 433 839 B2

Beschreibung

[0001] Optimiertes Wasch- und Reinigungsmittelsystem für eine verbesserte Bleichwirkung bei niedrigen Temperaturen

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung für Wasch- oder Reinigungsmittel, die bei tiefen Temperaturen eine bleichende Wirkung haben.

[0003] Textilwaschmittelformulierungen als Pulver und als gepresste Formkörper enthalten üblicherweise ein Bleichsystem, welches meist aus Aktivsauerstoff liefernden Peroxoverbindungen, Persäuren oder Gemischen daraus und Bleichaktivatoren besteht. Der am häufigsten verwendete Bleichaktivator ist Tetraacetylenhydriammin ("TAED"). Die Wirkung von TAED setzt oberhalb von 40°C ein, so dass TAED keine ausreichende Wirkung in Waschmittelfloten zeigt, bei denen die Temperatur zur Schonung der Kleidung unterhalb von 40°C eingestellt ist.

[0004] Auch andere Bleichaktivatoren sind aus dem Stand der Technik bekannt. So beschreibt z. B. die DE 100 38 844 A1 einen kationischen Bleichaktivator enthaltendes Wasch- und Reinigungsmittel, wobei dieser kationische Bleichaktivator ein Acetonitrilderivat mit dem Anion der Cumolsulfonsäure ist. Durch den Zusatz dieses Bleichaktivators kann in dieser Anmeldung die Bleichwirkung wässriger Peroxidflotten soweit gesteigert werden, dass bereits bei Temperaturen unterhalb von 60°C im Wesentlichen die gleiche Wirkung wie mit der Peroxidflotte allein bei 95°C erreicht werden kann. Die Anmeldung beschreibt darüber hinaus die gleichzeitige Verwendung des Acetonitrilderivates mit einem Enzym zur Erhöhung der Reinigungsleistung des Wasch- und Reinigungsmittels, insbesondere gegenüber proteinhaltigen, stärkehaltigen und/oder gefärbten Anschmutzungen, für die Verwendung in wässrigen Wasch- und Reinigungslösungen, die eine Persauerstoffverbindung enthalten. Als Enzyme sind insbesondere solche Enzyme beschrieben, die ein pH-Optimum vorzugsweise im alkalischen Bereich bis etwa pH 10 aufweisen. Eine besondere Bleichwirkung bei tiefen Temperaturen wird in dieser Anmeldung nicht betrachtet.

[0005] Die EP 0 941 299 beschreibt eine Textilwaschmittelformulierung, die als Bleichaktivatoren quarternierte Glycinnitrile enthält, außerdem Bleichmittel, Tenside und eine Calcium- und/oder Magnesium sequestrierende Verbindung mit Builder- bzw. Cobuilderfunktion in bestimmten Verhältnissen zueinander. Mit dieser Waschmittelzusammensetzung wird eine verbesserte Bleichwirkung bei niedrigen Waschttemperaturen (von 20°C bis 60°C) erzielt, insbesondere auch bei der Verwendung dieser Waschmittelformulierung bei hartem Wasser.

[0006] Die EP 0 778 832 beschäftigt sich mit einem Verfahren zur Herstellung solcher quarternierter Glycinnitrile, die als Bleichmittelaktivator in Waschmittelzusammensetzungen eingesetzt werden können.

[0007] Ein weiterer Bleichmittelaktivator, nämlich ein n-Alkylammoniumacetonitrilsalz und dessen Herstellung werden in der WO 00/58273 vorgeschlagen. Die deutschen Offenlegungsschriften DE 100 38 832 und DE 100 38 845 beschreiben verschiedene Konfektionierungen von Bleichaktivatoren vom Typ der quarternisierten Aminoalkylnitrile, bzw. der Acetonitrilderivate für den Einsatz in Waschmitteln.

[0008] Weitere Dokumente sind DE 19740669 und DE 19914353.

Keines der letztgenannten Dokumente beschäftigt sich jedoch mit der Frage der Steigerung der Waschleistung bei tiefen Temperaturen.

[0009] WO 02/083829 betrifft gemischte Bleichaktivatorenzusammensetzungen.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung bereitzustellen, die bei niedrigen Temperaturen (unter 45 °C) eine gute Wasch- und Bleichleistung entwickelt.

[0011] Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Waschmittelzusammensetzung, enthaltend wenigstens einen Bleichaktivator, und wenigstens ein TAED dadurch gekennzeichnet, dass das TAED in einer Verarbeitungsform vorliegt, die eine zur Bleichaktivatorwirkung verzögerte Peressigsäure-Freisetzungskinetik bewirkt, so dass eine Peressigsäurekonzentration in der Waschlauge von mehr als 100 mg/l erst nach wenigstens 5 Minuten erreicht wird, wobei als wenigstens ein Bleichaktivator ein quarterniertes Glycinnitril eingesetzt wird.

[0012] Erfindungsgemäß wird als wenigstens ein Bleichaktivator ein quaterniertes Glycinnitril eingesetzt. Als weitere Bleichaktivatoren können alle Bleichaktivatoren eingesetzt werden, die bei Temperaturen unterhalb von 45°C eine für das Bleichmittel aktivierende Wirkung in Waschflotten zeigen, dies sind beispielsweise Verbindungen der Substanzklassen von polyacyliertem Zucker oder Zuckerderivaten mit C₁-C₁₀-Acylresten, vorzugsweise Acetyl-, Propionyl-, Octanoyl-, Nonanoyl- oder Benzoylresten, insbesondere Acetylresten. Als Zucker oder Zuckerderivate sind Mono- oder Disaccharide sowie deren reduzierte oder oxidierte Derivate verwendbar, vorzugsweise Glucose, Mannose, Fructose, Saccharose, Xylose oder Lactose. Besonders geeignete Bleichaktivatoren dieser Substanzklasse sind beispielsweise Pentaacetylglucose, Xylosetetraacetat, 1-Benzoyl-2,3,4,6-tetraacetylglucose und 1-Octanoyl-2,3,4,6-tetraacetylglucose.

[0013] Weiterhin als zusätzliche Bleichaktivatoren verwendbar sind O-Acyloximester wie z. B. O-Acetylactonoxim, O-Benzoylactonoxim, Bis(propylimino)carbonat oder Bis(cyclohexylimino)carbonat. Derartige acylierte Oxime und Oximester sind beispielsweise beschrieben in der EP-A-028 432 und der EP-A-267 046.

[0014] Ebenfalls als zusätzliche Bleichaktivatoren verwendbar sind N-Acylcaprolactame wie beispielsweise N-Acetylcaprolactam, N-Benzoylcaprolactam, N-Octanoylcaprolactam, N-Octanoylcaprolactam oder Carbonylbiscaprolactam,

wobei patentgemäß als wenigstens ein Bleichaktivator ein quaterniertes Glycinnitril eingesetzt wird.

[0015] Weiterhin als Bleichaktivatoren verwendbar neben dem patentgemäßen Einsatz von quaterniertem Glycinnitril als wenigstens ein Bleichaktivator sind

- 5 - N-diacylierte und N,N'-tetracylierte Amine, z. B. N,N,N',N'-Tetra-acetylmethyldiamin und -ethylendiamin (TAED), N,N-Diacetylanilin, N,N-Diacetyl-p-toluidin oder 1,3-diacylierte Hydantoine wie 1,3-Diacetyl-5,5-dimethylhydantoin;
- N-Alkyl-N-sulfonyl-carbonamide, z. B. N-Methyl-N-mesylacetamid oder N-Methyl-N-mexyl-benzamid;
- N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole oder Urazole, z. B. Monoacetyl-maleinsäurehydrazid;
- 10 - O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine, z. B. O-N,N-trisubstituierte Hydroxylamine, z. B. O-Benzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinylhydroxylamin oder O,N,N-Triacetalhydroxylamin;
- N,N'-Diacyl-sulfonylamide, z. B. N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetylsulfonylamid oder N,N'-Diethyl-N,N'-dipropionyl-sulfonylamid;
- Triacylcyanurate, z. B. Triacetylcyanurat oder Tribenzoylcyanurat;
- Carbonsäureanhydride, z. B. Benzoesäureanhydrid, m-Chlorbenzoesäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid;
- 15 - 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazolin, z. B. 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxyimidazolin;
- Tetraacetylglucuril und Tetrapropionylglucuril;
- Diacylierte 2,5-Diketopiperazine, z. B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin;
- Acylierungsprodukte von Propylendiharnstoff und 2,2-Dimethylpropylendiharnstoff, z. B. Tetraacetylpropylendiharnstoff,
- 20 - α -Acyloxy-polyacyl-malonamide, z. B. α -Acetoxy-N,N'-diacetylmalonamid;
- Diacyl-dioxohexahydro-1,3,5-triazine, z. B. 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin.

[0016] Ebenso als Bleichaktivatoren verwendbar neben dem patentgemäßen Einsatz von quaterniertem Glycinnitril als wenigstens einem Bleichaktivator sind 2-Alkyl- oder 2-Aryl-(4H)-3,1-benzoxain-4-one, wie sie beispielsweise in der EP-B-332 294 und der EP-B-502 013 beschrieben sind. Insbesondere sind hierbei neben dem patentgemäßen Einsatz von quaterniertem Glycinnitril als wenigstens einem Bleichaktivator 2-Phenyl-(4H)-3,1-benzoxain-4-on und 2-Methyl-(4H)-3,1-benzoxain-4-on verwendbar.

[0017] Darüber hinaus können Bleichaktivatoren aus den Stoffklassen der N- oder O-Acyilverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetyl-ethylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglucuril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfonylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxybenzolsulfonat, Natrium-isononanoyloxy-benzolsulfonat und acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglucose verwendet werden, wobei patentgemäß als wenigstens ein Bleichaktivator ein quaterniertes Glycinnitril eingesetzt wird.

[0018] Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 464 880 sind bleichverstärkende kationische Nitrile der allgemeinen Formel $R'R''R'''N^+-CR_1R_2-CN X^-$ bekannt, in der R_1 und R_2 Wasserstoff oder ein Substituent mit mindestens einem C-Atom, R' eine C_1 - C_{24} -Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylethergruppe oder eine Gruppe $-CR_1R_2-CN$, und R'' sowie R''' jeweils eine C_1 - C_{24} -Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe ist und das Gegenanion X^- ein organisches Sulfonat, oder ein Carboxylat ist.

[0019] Darüber hinaus können auch Verbindungen verwendet werden, wie sie in der DE 100 38 844 A1 unter der allgemeinen Formel I beschrieben sind, wobei patentgemäß als wenigstens ein Bleichaktivator ein quaterniertes Glycinnitril eingesetzt wird.

[0020] Als wenigstens ein Bleichaktivator ist jedoch ein quaterniertes Glycinnitril aus der Gruppe N-Methylmorpholinumacetonitril-methylsulfat, -sulfat und -hydrogensulfat einzusetzen. Der Aktivator kann als alleiniger Bleichaktivator in der Waschmittelzusammensetzung eingesetzt werden, oder in Kombination mit einem der zuvor genannten Bleichaktivatoren.

[0021] In einer Ausführungsform wird eine Kombination eines quaternierten Glycinnitrils mit TAED eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein quaterniertes Glycinnitril mit TAED in einem Verhältnis von 4:1 bis 1:4 eingesetzt. Insbesondere bevorzugte Ausführungsformen verwenden ein Verhältnis von TAED zu Glycinnitril von 4:1, 3:1 und 3:2, wobei das letztgenannte Verhältnis besonders für Textilwaschmittel geeignet ist.

[0022] Es hat sich gezeigt, dass es von besonderem Vorteil ist und sich die Wasch- und Reinigungsleistung des erfindungsgemäßen Mittels deutlich verbessern lässt, wenn für den Einsatz bei niedrigen Temperaturen (unter 45 °C) ein TAED in einer Verarbeitungsform verwendet wird, die eine verzögerte Peressigsäure-Freisetzung bewirkt. Dies bedeutet, dass bevorzugt ein so konfektioniertes TAED zum Einsatz kommt, das nicht sofort bei Kontakt mit Wasser in Kombination mit Percarbonat Peressigsäure freisetzt, sondern erst mit einer gewissen Verzögerung. Die verzögerte Peressigsäure-Freisetzung verstärkt die Waschleistung anderer Ingredienzien, insbesondere bereits bei einer Waschttemperatur von 30°C. Ohne an die folgende Erklärung gebunden werden zu wollen, wird angenommen, dass die verbesserte Waschleistung darauf beruht, dass zu Beginn des Waschvorgangs zunächst der eingesetzte Bleichaktivator,

welcher wenigstens ein quaterniertes Glycinnitril ist, zur Wirkung kommt, der durch eine zu schnelle Peressigsäure-Freisetzung durch das TAED in seiner Leistung gestört zu werden scheint. Das heißt, dass der Bleichaktivator eine deutlich bessere Wirkung zeigt, wenn zu Beginn des Waschvorganges keine sehr hohe Peressigsäurekonzentration vorliegt. Das gleiche gilt für die Leistung der Properase. Nachdem der Bleichaktivator seine Wirkung entfaltet hat, ist es von Vorteil für das Waschergebnis, wenn sich im Laufe des Waschvorganges die Peressigsäurekonzentration erhöht. Ein solches "verzögertes" Auftreten einer hohen Peressigsäurekonzentration verbessert insbesondere die Bleichwirkung des erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels bei niedrigen Temperaturen.

[0023] Die Peressigsäurekinetik wird bestimmt durch:

- a) die Auflösegeschwindigkeit des TAED Coatings
- b) die Dicke des TAED Coatings
- c) die Dichte des TAED Granulats

[0024] Zu a): es wird bevorzugt ein TAED verwendet, das mit einer Schutzhülle beschichtet (gecoatet) ist, die sich in der Waschlauge nur langsam löst, und somit das TAED erst verzögert zur Wirkung kommt, nämlich wenn das Coating entfernt ist.

[0025] Zu b) auch die Dicke des Coatings beeinflusst die Geschwindigkeit, mit der das TAED zur Wirkung kommen kann. Je dicker das Coating, desto länger dauert es, bis das Coating in der Waschlauge so weit entfernt ist, dass das TAED seine Wirkung entfalten kann.

[0026] Zu c) ein stark verdichtetes TAED-Granulat muss in der Waschlauge erst dekomprimiert werden, bevor das TAED seine Wirkung zur Peressigsäure-Freisetzung entfalten kann. Daher beeinflusst auch die Kompaktierung des eingesetzten Granulates die Peressigsäure-Freisetzungskinetik.

[0027] Entsprechend den Definitionen der vorliegenden Beschreibung soll unter einer "niedrigen Peressigsäurekonzentration" eine Konzentration von kleiner 100 mg/l verstanden werden, unter einer "hohen Peressigsäurekonzentration" eine Konzentration von mehr als 300 mg/l.

[0028] Unter einer "verzögerten Freisetzung" ist zu verstehen, dass eine Konzentration von mehr als 100 mg/l Peressigsäure in der Waschflotte erst nach einigen Minuten, patentgemäß nach wenigstens 5 min und bevorzugt nach wenigstens 8 min auftritt. Nach dieser Zeit ist dann aber eine rasche Zunahme der Peressigsäure-Konzentration in der Waschlauge erwünscht.

[0029] TAED's mit einer verzögerten, bzw. langsamen Peressigsäure-Freisetzungskinetik sind kommerziell erhältlich.

[0030] Neben dem Bleichaktivator, welcher wenigstens ein quaterniertes Glycinnitril ist, werden der Waschmittelzusammensetzung geeignete Bleichmittel zugesetzt, welche übliche, allgemein bekannte Bleichmittel für Waschmittelzusammensetzungen sein können.

[0031] Als für den Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere Wasserstoffperoxid und unter den Waschbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, zu denen Alkalimetallperborate wie z. B. Natriumperborat-tetrahydrat und Natriumperborat-monohydrat, weiterhin Alkalimetallcarbonatperhydrate wie Natriumcarbonatperhydrat ("Natriumpercarbonat") sowie -persilicate und/oder -persulfate wie Caraoat gehören. Meist zusätzlich zu diesen anorganischen Peroxoverbindungen kann das Bleichsystem der Waschmittelformulierung anorganische oder organische Persäuren, insbesondere Percarbonsäuren, enthalten, z. B. C₁-C₁₂-Percarbonsäuren, C₈-C₁₆-Dipercarbonsäuren, Imidopercapronsäuren oder Aryldipercapronsäuren. Bevorzugte Beispiele verwendbarer Säuren sind Peressigsäure, Perbenzoesäure, lineare oder verzweigte Octan-, Nonan-, Decan- oder Dodecanmonopersäuren, Decan- und Dodecandipersäure, Mono- und Diperphthalsäuren, -isophthalsäuren und -terephthalsäuren, Phtalimidopercapronsäure, Terephthaloyldiamidopercapronsäure und e-Phthalimid-peroxo-Hexansäure (PAP). Diese Percarbonsäuren können als freie Säuren oder als Salze der Säuren, vorzugsweise Alkali oder Erdalkalimetallsalze verwendet werden. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Eine besonders bevorzugt eingesetzte Persäure ist die unter dem Handelsnamen Eureco® (Ausimont, Italien) erhältliche Persäure. Persauerstoffverbindungen sind in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt von 8 Gew.-% bis 25 Gew.-% vorhanden. Der Zusatz geringerer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten bzw. Metaboraten und Metasilicaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat kann zweckdienlich sein.

[0032] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen wenigstens ein Bleichaktivator, welcher ein quaterniertes Glycinnitril darstellt, und eine wirksame Persäure als Rohstoffe nebeneinander in der Wasch- oder Reinigungsmittelformulierung vor, ihre Wirkung ist jedoch gegeneinander zeitverschoben, indem die Persäure verzögert zur Wirkung kommt. Bevorzugt liegt die Persäure in granularer Form vor. Diese Ausführungsform hat den Vorteil, dass unabhängig von dem in der Waschflotte eingestellten pH und der Waschtemperatur in jedem Falle eine Bleichwirkung eintritt. Bei niedrigem pH (pH 8,5 bis 9) tritt vor allem die Wirkung der Persäure in den Vordergrund, die ohne Aktivierung eine Bleichwirkung entwickelt. Bei höherem pH (pH >9) entfaltet der Bleichaktivator seine volle Wirkung, so dass auch

hier eine verstärkte Bleichwirkung eintritt.

[0033] Auch verschiedene Bleichaktivatoren, nämlich solche, die ihre Wirkung bei niedrigen Temperaturen (unter 45°C) entfalten und solche, die ihre Wirkung bei höheren Temperaturen (ab 40°C) entfalten, können nebeneinander als Mischung in der Wasch- oder Reinigungszusammensetzung vorliegen. Auf diese Weise kann der Temperaturbereich, in dem das Waschmittel verwendet werden kann, deutlich verbreitert werden.

[0034] Als Bleichkatalysatoren werden üblicherweise quarternisierte Imine oder Sulfonimine eingesetzt, wie sie beispielsweise in US-A-5,360,568, US-A-5,360,569 und EP-A-453 003 beschrieben sind, sowie auch Mangankomplexe, wie sie beispielsweise in WO-A 94/21777 beschrieben sind. Weitere verwendbare metallhaltige Bleichkatalysatoren sind in EP-A-458 397, EP-A-458 398 und EP-A-549 272 beschrieben. Bleichkatalysatoren werden in der Regel in Mengen von bis zu 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Waschmittelformulierung, eingesetzt.

[0035] Bleichstabilisatoren sind Additive, welche bei der Bleiche störende Schwermetallspuren adsorbieren, binden oder komplexieren können. Insbesondere werden hierzu übliche Komplexbildner wie Ethylendiamintetraacetat, Nitrilotriessigsäure, Methylglycindiessigsäure, β -Alanindiessigsäure, Ethylendiamin-N,N'-disuccinat und Phosphonate wie Ethylendiamintetramethylenphosphonat, Diethylentriaminpentamethylenphosphonat oder Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure in Form der Säuren oder als teilweise oder vollständig neutralisierte Alkalimetallsalze in Mengen von bis zu 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Waschmittelformulierung eingesetzt.

[0036] Ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel enthält vorzugsweise 0,001 mg bis 0,5 mg, insbesondere 0,02 mg bis 0,3 mg an enzymatisch aktivem Protein pro Gramm des gesamten Mittels. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, z. B. dem Bicinchonsäure-Verfahren (BCA-Verfahren, Pierce Chemical Co., Rockford, IL) oder dem Biuret-Verfahren (A.G. Gornall, C.S. Bardawill und M.M. David, J. Biol. Chem. 177,751-766, 1948) bestimmt werden.

[0037] Als wenigstens ein waschaktives Enzym wird eine Protease eingesetzt, die bei Temperaturen von unter 45°C einen wesentlichen Teil ihrer Aktivität entwickelt. Ein Beispiel für eine solche Protease ist das Enzym Properase® 4000 E, das von der Firma Genencor International vertrieben wird.

[0038] Auch die anderen eingesetzten Enzyme können solche sein, die ein Aktivitätsmaximum bei niedrigen Temperaturen aufweisen. Die eingesetzten Enzyme sollten jedoch zumindest bei Temperaturen unter 45°C eine gewisse Aktivität entwickeln, wenn auch dort nicht deren Maximum liegen muss.

[0039] Neben diesen auf niedrige Temperaturen spezialisierten Proteinen können weitere üblicherweise in bisherigen Waschmitteln verwendete Enzyme eingesetzt werden, wie beispielsweise Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen und Peroxidasen. Vorzugsweise werden für Waschmittel optimierte, im alkalischen Medium wirksame Enzyme in den hierfür üblichen Mengen (etwa 0,1 bis 3 Gew.-%) eingesetzt.

[0040] Zu den einsetzbaren Proteasen gehören die aus Mikroorganismen, insbesondere Bakterien oder Pilzen, gewinnbaren Enzyme mit einem pH-Optimum im alkalischen Bereich, beispielsweise die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 92/07067, WO 91/02792, WO 88/03947 oder WO 88/03946 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 471 265, EP 416 967 oder EP 394 352 bekannten Proteasen.

[0041] Protease wird im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, dass das fertige Mittel 100 PE/g (Protease-Einheiten pro Gramm, bestimmt nach der in Tenside 7, 125 (1970) beschriebenen Methode), insbesondere 125 PE/g bis 5.000 PE/g und besonders bevorzugt 150 PE/g bis 4.500 PE/g aufweist. Geeignete Proteasen sind im Handel erhältlich, beispielsweise unter den Namen Alcalase®, Alkolase®, BLAP®, Durazym®, Esperase®, Everlase(RE), FN-Base®, Maxatase®, Maxaclean®, Maxacal®, Maxapem®, Optimase®, Optimax®, Opticlean®, Ovozyme®, Properase® Purafect®, Purafect®OxP oder Savinase®. Von den genannten Proteasen ist der Einsatz von Properase® besonders bevorzugt.

[0042] Zu den in erfindungsgemäßen Mitteln einsetzbaren Amylasen, die vorzugsweise in Kombination mit mindestens einem weiteren Enzym zum Einsatz kommen, gehören die aus Bakterien oder Pilzen gewinnbaren Enzyme, welche ein pH-Optimum vorzugsweise im alkalischen Bereich bis etwa pH 10 aufweisen. Brauchbare Handelsprodukte sind beispielsweise Amylase-LT, Aquazym®, Duramyl®, Maxamyl®, Purastar®, Purafect® OxAm oder Termamyl®. Amylase wird im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, dass das fertige Mittel 0,01 KNU/g bis 2 KNU/g ("Kilo-Novo-Units" pro Gramm gemäß der Standard-Methode der Firma Novo, wobei 1 KNU die Enzymmenge ist, die 5,26 g Stärke bei pH 5,6 und 37°C aufbaut, basierend auf der von P. Bernfeld in S.P. Colowick und N.D. Kaplan, Methods in Enzymology, Band 1, 1955, Seite 149 beschriebenen Methode), insbesondere 0,015 KNU/g bis 1,8 KNU/g und besonders bevorzugt 0,03 KNU/g bis 1,6 KNU/g aufweist. Falls das erfindungsgemäße Mittel eine Amylase enthält, wird diese vorzugsweise unter den gentechnisch modifizierten Amylasen ausgewählt. Gentechnisch modifizierte Amylasen sind beispielsweise aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/18314 oder WO 95/21247 bekannt.

[0043] Bei der im erfindungsgemäßen Mittel gegebenenfalls enthaltenen Lipase handelt es sich um ein aus Mikroorganismen, insbesondere Bakterien oder Pilzen, gewinnbares Enzym. Ein solches ist beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 0 204 208, EP 0 214 761, EP 0 258 068, EP 0 385 401, EP 0 407 225, EP 0 571 982 oder den internationalen Patentanmeldungen WO 87/00859 oder WO 90/10695 bekannt. Lipase wird im erfindungsge-

mäßigen Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, dass das fertige Mittel eine lipolytische Aktivität im Bereich von 10 LU/g bis 10.000 LU/g ("Lipaseactivity Units" pro Gramm, bestimmt über die enzymatische Hydrolyse von Tributyrin bei 30°C und pH 7 nach der in EP 258 068 genannten Methode), insbesondere 80 LU/g bis 5.000 LU/g und besonders bevorzugt 100 LU/g bis 1.000 LU/g aufweist. Handelsübliche Lipasen sind beispielsweise Lipex®, Lipolase®, Lipolase Ultra®, Lipomax®, Lipoprime®, Lipozym® und Lumafast®,

[0044] Ebenso gehört die erfindungsgemäß brauchbare Cellulase zu den aus Bakterien oder Pilzen gewinnbaren Enzymen, welche ein pH-Optimum vorzugsweise im fast neutralen bis schwach alkalischen pH-Bereich von 6 bis 9,5 aufweisen. Derartige Cellulasen sind beispielsweise aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 31 17 250, DE 32 07 825, DE 32 07 847, DE 33 22 950, den europäischen Patentanmeldungen EP 265 832, EP 269 977, EP 270 974, EP 0273 125 sowie EP 339 550 oder den internationalen Patentanmeldungen WO 96/34108 und WO 97/34005 bekannt. Sie werden im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, dass das fertige Mittel eine cellulolytische Aktivität von 0,05 IU/g bis 1,5 IU/g ("International Units" pro Gramm, basierend auf der enzymatischen Hydrolyse von Na-Carboxymethylcellulose bei pH 9,0 und 40°C, wie in Agric. Biol. Chem. 53, 1275 (1989) von S.Ito et al. beschrieben), insbesondere 0,07 IU/g bis 1,4 IU/g und besonders bevorzugt 0,1 IU/g bis 1,3 IU/g aufweist. Geeignete Handelsprodukte sind beispielsweise Carezyme®, Celluzyme®, Ecostase®, und Novozym® des Herstellers Novo Nordisk oder KAC® von Kao. Zu den bevorzugten Cellulasen gehört auch die aus *Melanocarpus* sp. oder *Myriococcum* sp. Erhältliche 20K-Cellulase, die aus der internationalen Patentanmeldung WO 97/14804 bekannt ist. Sie besitzt wie dort beschrieben ein Molekulargewicht von etwa 20 kDa und weist bei 50°C im pH-Bereich von 4 bis 9 mindestens 80 % ihrer maximalen Aktivität auf, wobei noch fast 50 % der maximalen Aktivität bei pH 10 erhalten bleiben. Sie kann, wie ebenfalls dort beschrieben, aus *Melanocarpus albomyces* isoliert werden und in gentechnisch hergestellten *Trichoderma reesei*-Transformanten produziert werden.

[0045] Als in den Mitteln zusätzlich verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Cutinasen, Pullulanasen, Hemicellulasen, Oxidasen, Laccasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus lentus*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, *Pseudomonas cepacia* oder *Coprinus cinereus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die Enzyme können, wie z. B. in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 4 Gew.-%, enthalten.

[0046] Falls mehrere Enzyme in dem erfindungsgemäßen Mittel eingesetzt werden sollen, kann dies durch Einarbeitung der zwei oder mehreren separaten beziehungsweise in bekannter Weise separat konfektionierten Enzyme oder durch zwei oder mehrere gemeinsam in einem Granulat konfektionierte Enzyme, wie z. B. aus den internationalen Patentanmeldungen WO 96/00772 oder WO 96/00773 bekannt, durchgeführt werden.

[0047] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird in dem erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel eine Mischung zweier Proteasen, von denen eine Properase® ist, eingesetzt, gegebenenfalls neben weiteren Enzymen (Amylase, Lipase, Cellulase). Der Einsatz von Properase® neben einer weiteren Protease verbessert die Wasch- und Reinigungseigenschaft des erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittels deutlich, wobei gleichzeitig insgesamt weniger Gesamtmenge an Protease eingesetzt werden muss, und zwar sowohl hinsichtlich der eingesetzten absoluten Menge, als auch hinsichtlich der eingesetzten internationalen Enzymeinheiten der Enzyme. Dies führt zusätzlich zu einer Kostenreduktion bei der Produktion des hergestellten Produktes.

[0048] Ein weiterer Vorteil der Verringerung der Gesamtmenge an Protease ist, dass ein so hergestelltes Textilwaschmittel besonders schonend auf Wollwaschgut wirkt.

[0049] Als weitere übliche Waschmittelbestandteile können Tenside in der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung enthalten sein, insbesondere bevorzugt sind nichtionische und/oder anionische Tenside oder Mischungen hieraus.

[0050] Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. C₉-C₁₁-Alkoholsulfate, C₁₂-C₁₃-Alkoholsulfate, Cetyl-sulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearyl-sulfat und Talgfettalkoholsulfat.

[0051] Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte ethoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole (Alkylethersulfate) bzw. deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, dass man zunächst einen C₈-C₂₂-, vorzugsweise einen C₁₀-C₁₈-Alkohol, z. B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid, wobei man pro Mol Fettalkohol 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und ggf. Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche alkoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole, die Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die alkoxylierten C₈-C₂₂-Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung erhalten.

[0052] Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkansulfonate wie C₈-C₂₄-, vorzugsweise C₁₀-C₁₈-Alkansulfonate, sowie Seifen wie beispielsweise die Salze von C₈-C₂₄-Carbonsäuren.

[0053] Weitere geeignete anionische Tenside sind C₉-C₂₀-linear-Alkylbenzolsulfonate (LAS).

[0054] Weitere geeignete anionische Tenside sind N-Acylsarkosinate mit aliphatischen gesättigten oder ungesättigten C₈-C₂₅-Acylresten, vorzugsweise C₁₀-C₂₀-Acylresten, z. B. N-Oleoylsarkosinat.

[0055] Die anionischen Tenside werden der Waschmittelformulierung vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen in diesen Salzen sind Alkalimetallionen wie Natrium, Kalium und Lithium und Ammoniumionen wie z. B. Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumionen.

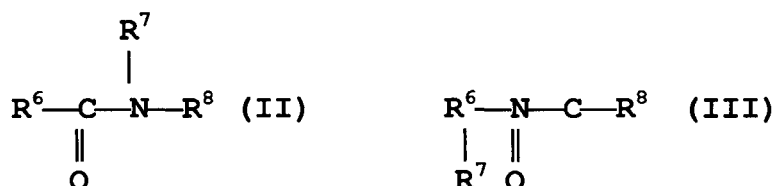
[0056] Von den genannten anionischen Tensiden sind linear-Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholsulfate von besonderem Interesse.

[0057] Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise alkoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole wie Fettalkoholalkoxylate oder Oxoalkoholalkoxylate. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tensid einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylenoxids addiert enthalten. Auch hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statistischer Verteilung enthalten. Pro Mol Alkohol verwendet man in der Regel 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylenoxids. Vorzugsweise setzt man als Alkylenoxid Ethylenoxid ein. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome.

[0058] Eine weitere Klasse geeigneter nichtionischer Tenside sind Alkylphenoethoxylate mit C₆-C₁₄-Alkylketten und 5 bis 30 Mol Ethylenoxideinheiten.

[0059] Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten meist 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

[0060] Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide der allgemeinen Struktur II oder III



Wobei R⁶ C₆-C₂₂-Alkyl, R⁷ H oder C₁-C₄-Alkyl und R⁸ ein Polyhydroxyalkylrest mit 5 bis 12 C-Atomen und mindestens 3 Hydroxygruppen ist. Vorzugsweise ist R⁶ C₁₀-C₁₈-Alkyl, R⁷ Methyl und R⁸ ein C₅-C₆-Rest. Beispielsweise erhält man derartige Verbindungen durch die Acylierung von reduzierend aminierten Zuckern mit Säurechloriden von C₁₀-C₁₈-Carbonsäuren.

[0061] Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittelformulierung als nichtionische Tenside mit 3 bis 12 Mol Ethylenoxid ethoxylierte C₁₀-C₁₆-Alkohole, insbesondere ethoxylierte Fettalkohole und/oder ethoxylierte Oxoalkohole.

[0062] Als Substanzen mit vornehmlich Builder- bzw. Cobuilderfunktion werden vorzugsweise Vertreter aus der Gruppe der Zeolithe, Silicate, Alkalimetallphosphate, Polycarboxylate und Aminopolycarboxylate einzeln oder in Mischungen eingesetzt.

[0063] Zeolithe und Silicate können prinzipiell als anorganische Ionenaustauscher bezeichnet werden. Geeignete Zeolithe (Alumosilicate) sind insbesondere solche des Typs A, P, X, B, HS und MAP in ihrer Natriumform oder in Formen, in denen Natrium teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht sind. Derartige Zeolithe sind beispielsweise beschrieben in EP-A 0 038 591, EP-A 0 087 035, US-A 4,604,224, GB-A 2 013 259, EP-A 0 522 726, EP-A 0 384 070 und WO-A 94/24251.

[0064] Geeignete amorphe oder kristalline Silicate, insbesondere Schichtsilicate, sind vor allem amorphe Disilicate und kristalline Disilicate wie das Schichtsilicat SKS-6 (Hersteller Fa. Hoechst). Die Silicate können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Silicate eingesetzt.

[0065] Als Alkalimetallphosphat kommt insbesondere Trinatriumpolyphosphat in Betracht, welches ebenfalls als anorganischer Ionenaustauscher angesehen werden kann.

[0066] Geeignete niedermolekulare Polycarboxylate und Aminopolycarboxylate sind insbesondere:

- C₄-C₂₀-Di-, -Tri- und -Tetracarbonsäuren wie z. B. Bernsteinsäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentantetracarbonsäure und Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren mit C₂-C₁₆-Alkyl- bzw. Alkenylresten.
- C₄-C₂₀-Hydroxycarbonsäuren wie z. B. Apfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Glucarsäure, Citronensäure, Lactobionsäure und Saccharosemono-, -di- und tricarbonsäure;

- komplexbildend wirkende Aminopolycarboxylate wie z. B. Nitrilotriessigsäure, Methylglycindiessigsäure, β -Alanindiessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Serindiessigsäure oder Ethylendiamin-N,N'-disuccinat, vorzugsweise in Form ihrer teilweise oder vollständig neutralisierten Alkalimetall-(insbesondere Natrium)-salze.

5 **[0067]** Geeignete oligomere oder polymere Polycarboxylate und Aminopolycarboxylate sind insbesondere:

- Oligomaleinsäuren, wie sie beispielsweise in EP-A 0 451 508 und EP-A 0 396 303 beschrieben sind;
- Co- und Terpolymere ungesättigter C₄-C₈-Dicarbonsäuren, wobei als Comonomere monoethylenisch ungesättigte Monomere
 - aus der Gruppe (i) in Mengen von bis zu 95 Gew.-%,
 - aus der Gruppe (ii) in Mengen von bis zu 60 Gew.-%,
 - aus der Gruppe (iii) in Mengen von bis zu 20 Gew.-% einpolymerisiert enthalten sein können.

15 Als ungesättigte C₄-C₈-Dicarbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure geeignet. Bevorzugt wird Maleinsäure.

20 **[0068]** Die Gruppe (i) umfasst monoethylenisch ungesättigte C₃-C₈-Monocarbonsäuren wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vynlessigsäure. Bevorzugt werden aus der Gruppe (i) Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt.

[0069] Die Gruppe (ii) umfasst monoethylenisch ungesättigte C₂-C₂₂-Olefine, Vinylalkylether mit C₁-C₈-Alkylgruppen, Styrol, Vinylester von C₁-C₈-Carbonsäuren, (Meth)acrylamid und Vinylpyrrolidon. Bevorzugt werden aus der Gruppe (ii) C₂-C₆-Olefine, Vinylalkylether mit C₁-C₄-Alkylgruppen, Vinylacetat und Vinylpropionat eingesetzt.

25 **[0070]** Die Gruppe (iii) umfasst (Meth)acrylester von C₁-C₈-Alkoholen, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamide von C₁-C₈-Aminen, N-Vinylformamid und Vinylimidazol.

[0071] Falls die Polymeren der Gruppe (ii) Vinylester einpolymerisiert enthalten, können diese auch teilweise oder vollständig zu Vinylalkohol-Struktureinheiten hydrolysiert werden. Geeignete Co- und Terpolymere sind beispielsweise aus US-A 3,887,806 sowie DE-A 43 13 909 bekannt.

30 **[0072]** Als Copolymere von Dicarbonsäuren eignen sich vor allem:

- Copolymere von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis 10:90 bis 95:5, insbesondere solche im Gewichtsverhältnis 30:70 bis 90:10, insbesondere mit Molmassen von 1.000 bis 150.000;
- Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und einem Vinylester einer C₁-C₃-Carbonsäure im Gewichtsverhältnis 10 (Maleinsäure) : 90 (Acrylsäure + Vinylester) bis 95 (Maleinsäure) : 5 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gewichtsverhältnis von Acrylsäure zu Vinylester im Bereich von 20:80 bis 80:20 variieren kann;
- Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und Vinylacetat oder Vinylpropionat im Gewichtsverhältnis 20 (Maleinsäure) : 80 (Acrylsäure + Vinylester) bis 90 (Maleinsäure) : 10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gewichtsverhältnis von Acrylsäure zum Vinylester im Bereich von 30:70 bis 70:30 variieren kann.
- Copolymere von Maleinsäure mit C₂-C₈-Olefinen im Molverhältnis 40:60 bis 80:20, wobei Copolymere von Maleinsäure mit Ethylen, Propylen oder Isobutan im Molverhältnis von ca. 50:50 besonders bevorzugt sind.

45 **[0073]** Pffropfpolymere ungesättigter Carbonsäuren auf niedermolekulare Kohlenhydrate oder hydrierte Kohlenhydrate, vgl. US-A 5,227,446, DE-A 44 15 623 und DE-A 43 13 909, kommen ebenfalls in Betracht. Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vynlessigsäure sowie Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure, die in Mengen von 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die zu pffropfende Komponente, aufgepffropft werden.

50 **[0074]** Zur Modifikation können zusätzlich bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die zu pffropfende Komponente, weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert vorliegen. Geeignete modifizierende Monomere sind die oben genannten Monomere der Gruppen (ii) und (iii).

55 **[0075]** Als Pffropfgrundlage sind abgebaute Polysaccharide wie z. B. sauer oder enzymatisch abgebaute Stärken, Inuline oder Cellulose, reduzierte (hydrierte oder hydrierend aminierte) abgebaute Polysaccharide wie z. B. Mannit, Sorbit, Aminosorbit und Glucamin geeignet sowie Polyalkylenglykole mit Molmassen bis zu M_w = 5.000 wie z. B. Polyethylenglykole, Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Butylenoxid-Blockcopolymere, statistische Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Butylenoxid-Copolymere oder alkoxylierte ein- oder mehrbasische C₁-C₂₂-Alkohole, vgl. US-A 4,746,456.

[0076] Bevorzugt werden aus dieser Gruppe gepfropfte abgebaute bzw. abgebaute reduzierte Stärken und gepfropfte Polyethylenoxide eingesetzt, wobei 20 bis 80 Gew.-% Monomere bezogen auf die Pfropfkomponente bei der Pfropfpolymerisation eingesetzt werden. Zur Pfropfung wird vorzugsweise eine Mischung von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 10:90 eingesetzt.

[0077] Polyglyoxylsäuren sind beispielsweise beschrieben in EP-B 0 001 004, US-A 5,399,286, DE-A 41 06 355 und EP-A 0 656 914. Die Endgruppen der Polyglyoxylsäuren können unterschiedliche Strukturen aufweisen.

[0078] Polyamidocarbonsäuren und modifizierte Polyamidocarbonsäuren sind beispielsweise bekannt aus EP-A 0 454 126, EP-B 0 511 037, WO-A 94/01486 und EP-A 0 581 452.

[0079] Vorzugsweise verwendet man als Aminopolycarboxylate auch Polyasparaginsäure oder Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren, C₄-C₂₅-Mono- oder -Dicarbonsäuren und/oder C₄-C₂₅-Mono- oder -Diaminen. Besonders bevorzugt werden in phosphorhaltigen Säuren hergestellte, mit C₆-C₂₂-Mono- oder -Dicarbonsäuren bzw. mit C₆-C₂₂-Mono- oder -Diaminen modifizierte Polyasparaginsäuren eingesetzt.

[0080] Kondensationsprodukte der Citronensäure mit Hydroxycarbonsäuren oder Polyhydroxyverbindungen sind z. B. bekannt aus WO-A 93/22362 und WO-A 92/16493. Solche Carboxylgruppen enthaltende Kondensate haben üblicherweise Molmassen bis zu 10.000, vorzugsweise bis zu 5.000.

[0081] Besonders bevorzugt werden in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittelformulierung von den genannten Substanzklassen Zeolith A, Zeolith P, Zeolith X, Schichtsilicate wie SKS-6, Trinatriumpolyphosphat, Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere (insbesondere solche der Molmasse 10.000 bis 100.000), Polyasparaginsäure, Citronensäure, Nitrilotriessigsäure, Methylglycindiessigsäure und Mischungen hieraus eingesetzt.

[0082] Als Mischungen sind von besonderem Interesse solche aus Zeolithen und Polyasparaginsäure, Zeolithen und Oligomaleinsäuren, Zeolithen und Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymeren, Trinatriumpolyphosphat und Schichtsilicaten, Trinatriumpolyphosphat und Acrylsäure/Malein-Copolymeren, Zeolithen und Trinatriumpolyphosphat sowie aus Zeolithen, Schichtsilicaten und Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymeren.

[0083] Als zusätzlichen Bestandteil kann die erfindungsgemäße Textilwaschmittelformulierung übliche Vergrauungsinhibitoren und/oder Soil-Release-Polymere in den hierfür üblichen Mengen (etwa 0,1 bis 2 Gew.-%) enthalten.

[0084] Geeignete Soil-Release-Polymere und/oder Vergrauungsinhibitoren für Waschmittel sind beispielsweise:

- Polyester aus Polyethylenoxiden mit Ethylenglycol und/oder Propylenglycol und aromatischen Dicarbonsäuren oder aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren;
- Polyester aus einseitig endgruppenverschlossenen Polyethylenoxiden mit zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen und Dicarbonsäure.

[0085] Derartige Polyester sind bekannt, beispielsweise aus US-A 3,557,039,

GB-A 1 154 730, EP-A-185 427, EP-A-421 984, EP-A-241 985, EP-A-272 033 und US-A 5,142,020.

[0086] Weitere geeignete Soil-Release-Polymere sind amphiphile Pfropf- oder Copolymere aus Vinyl- und/oder Acrylestern auf Polyalkylenoxide (vgl. US-A 4,746,456, US-A 4,846,995, DE-A 37 11 299, US-A 4,904,408, US-A 4,846,994 und US-A 4,849,126) oder modifizierte Cellulosen wie z. B. Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Carboxymethylcellulose.

[0087] Zur Verstärkung der Reinigungsleistung können insbesondere die erfindungsgemäßen Waschmittel schmutzablösevermögende Polymere, sog. Soil-Release-Polymere, enthalten, die in der Regel aus Carbonsäureeinheiten und ggf. polymeren Diolen einheiten zusammengesetzt sind und z. B. Ethylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalat-Gruppen enthalten. Andere Monomereinheiten, beispielsweise Propylenglykol, Polypropylenglykol, Alkylen- oder Alkenylen-dicarbonsäuren, Isophthalsäure, carboxy- oder sulfosubstituierte Phthalsäureisomere können im schmutzablösevermögenden Polymer enthalten sein. Auch endgruppenverschlossene Derivate, d. h. Polymere, die weder freie Hydroxylgruppen noch freie Carboxylgruppen aufweisen, sondern beispielsweise C₁-C₄-Alkylgruppen tragen oder mit einbasigen Carbonsäuren, beispielsweise Benzoesäure oder Sulfobenzoesäure, endständig verestert sind, können eingesetzt werden. Geeignet sind auch die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 241 985 bekannten Polyester, die neben Oxyethylengruppen und Terephthalsäureeinheiten 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen- und/oder 3-Methoxy-1,2-propylengruppen sowie Glycerineinheiten enthalten und mit C₁-C₄-Alkylgruppen endgruppenverschlossen sind, die in den Mitteln der europäischen Patentanmeldung EP 0 253 567 eingesetzten Soil-release-Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat mit einer Molmasse von 900 bis 9.000, wobei die Polyethylenglykoleinheiten Molgewichte von 300 bis 3.000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat 0,6 bis 0,95 beträgt, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 272 033 bekannten, zumindest anteilig durch C₁-C₄-Alkyl- oder Acylreste endgruppenverschlossenen Polyester mit Polypropylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalateinheiten, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0 274 907 genannten sulfoethylendgruppenverschlossenen terephthalathaltigen Soil-release-Polyester, die durch Sulfonierung ungesättigter Endgruppen hergestellten Soil-release-Polyester mit Terephthalat-, Alkylenglykol- und Poly-C₂-C₄-Glykoleinheiten der europäischen Patentanmeldung EP 0 357 280, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 398 133 bekannten kationischen Soil-release-Polyester mit Amin-,

Ammonium- und/oder Aminoxydgruppen und die kationischen Soil-release-Polyester mit ethoxylierten, quaternierten Morpholineinheiten der europäischen Patentanmeldung EP 0 398 137. Gleichfalls geeignet sind Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxidterephthalat, in denen die Polyethylenglykoleinheiten Molgewichte von 750 bis 5.000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt und deren Einsatz in Waschmitteln in der deutschen Patentschrift DE 28 57 292 beschrieben ist, sowie Polymere mit Molgewicht 15.000 bis 50.000 aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxidterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat 2:1 bis 6:1 beträgt, die gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 33 24 258 in Waschmitteln eingesetzt werden können.

[0088] Als weiteren zusätzlichen Bestandteil kann die erfindungsgemäße Textilwaschmittelformulierung übliche Farbübertragungsinhibitoren in den hierfür üblichen Mengen (etwa 0,1 bis 2 Gew.-%) enthalten.

[0089] Als Farbübertragungsinhibitoren werden beispielsweise Homo- und Copolymere des Vinylpyrrolidons, des Vinylimidazols, des Vinyloxazolidons und des 4-Vinylpyridin-N-oxids mit Molmassen von 15.000 bis 100.000 sowie vernetzte feinteilige Polymere auf Basis dieser Monomeren eingesetzt. Die hier genannte Verwendung solcher Polymere ist bekannt, vgl. DE-B 22 32 353, DE-A 28 14 287, DE-A 28 14 329 und DE-A 43 16 023.

[0090] Als weiteren zusätzlichen Bestandteil kann die erfindungsgemäße Textilwaschmittelformulierung übliche optische Aufheller in den hierfür üblichen Mengen enthalten.

[0091] Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 1-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

[0092] Beispiele für gebräuchliche anionische optische Aufheller sind:

Dinatrium-4,4'-bis(2-dethanolamino-4-anilino-s-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonat,
 Dinatrium-4,4'-bis(2-morpholino-4-anilino-s-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonat,
 Dinatrium-4,4'-bis(2,4-dianilino-s-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonat,
 Mononatrium-4',4''-bis(2,4-dianilino-s-triazin-6-yl-amino)-stilben-2-sulfonat,
 Dinatrium-4,4'-bis(2-anilino-4(N-methyl-N-2-hydroxyethylamino)s-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-sulfonat,
 Dinatrium-4,4'-bis(4-phenyl-2,1,3-triazol-2-yl)-stilben-2,2'-disulfonat,
 Dinatrium-4,4'-bis(2-anilino-4(1-methyl-2-hydroxyethylamino)s-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonat und
 Natrium-2(stilbyl-4''(naphtho-1',2',4,5)-1,2,3-triazol)-2-sulfonat.

[0093] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die oben genannten Stärkederivate verwenden, z. B. Aldehydstärken. Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxylalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

[0094] Weiterhin kann die erfindungsgemäße Textilwaschmittelformulierung alkalische Zusätze, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat, in Mengen von bis zu 40 Gew.-%, insbesondere 1 bis 25 Gew.-%, sowie Stellmittel, insbesondere Alkalimetallsulfate wie Natriumsulfat, in Mengen von bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-%, enthalten.

[0095] Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, neben Wasser verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wasser-mischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

[0096] Insbesondere beim Einsatz in maschinellen Verfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bisfettsäurealkylendiamiden. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z. B. solche aus Siliconen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere silicon- und/oder paraffinhaltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischun-

gen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt.

[0097] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Wertes können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Apfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

[0098] Zusätzlich können die Mittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzymstabilisatoren sowie Farb- und Duftstoffe, Korrosionsinhibitoren, Tone, Bakterizide, Phosphonate und Scheuermittel enthalten.

[0099] Die erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformulierung kann die Bleichaktivatoren, welche wenigstens ein quaterniertes Glycinnitril umfassen so eingearbeitet enthalten, dass sie als reine Komponenten oder als mit geeigneten Additiven vorkonfektionierte Komponenten im Pulver- bzw. Granulat Korn des Waschmittels verteilt enthalten sind, oder so, dass sie als reine Komponenten oder als mit geeigneten Additiven vorkonfektionierte Komponenten als von den übrigen Waschmittelbestandteilen separierte Pulver- oder Granulatkörner vorliegen. Die Einarbeitung von quaternierten Glycinnitrilen als separierte Pulver- oder Granulatkörner, insbesondere als mit geeigneten Additiven vorkonfektionierte Produkt, erlaubt die schonende Herstellung von Waschmitteln mit einer besonders guten Stabilität des Bleichaktivators.

[0100] Nicht kompaktierte pulver- oder granulatförmige Wasch- und Reinigungsmittel besitzen üblicherweise eine niedere Schüttdichte, üblicherweise von 200 bis 600 g/l. Sie können auch ein Buildersystem auf Basis von Phosphat enthalten, phosphatreduziert oder phosphatfrei sein.

[0101] Die erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittelformulierung liegt vorzugsweise in Pulver- oder Granulatform mit einer Schüttdichte von 200 bis 1.100 g/l vor. Es sind jedoch auch Flüssigformulierungen möglich.

[0102] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, sind nicht auf den Einsatz in Textilwaschmitteln beschränkt, sondern können außerdem für Geschirreiniger, Fleckenentfernungsmittel (Fleckensalzformulierungen), Scheuermittel und Entkalkungsmittel verwendet werden.

[0103] Zusammengefasst lassen sich die Vorteile der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen wie folgt darstellen:

1. schonende Bedingungen für Textilwaschgut aufgrund

- niedriger Waschttemperatur
- niedrigem pH-Wert im Vergleich zu herkömmlichen Waschmitteln

2. verbesserte Waschleistung bei geringerem Materialeinsatz (insbesondere Enzyme)

3. verbesserte Bleichwirkung bei schonenden Waschbedingungen.

Beispiele

Beispiel 1

Peressigsäurefreisetzung verschieden konfektionierter TAED Typen

[0104] Diese Methode kann zur Bestimmung der Peressigsäurekinetik in Rohstoffen und Vollprodukten verwendet werden.

Prinzip:

[0105] TAED reagiert in Anwesenheit von Wasserstoffperoxid zu Peressigsäure, die iodometrisch bestimmt werden kann. Dabei wird durch die Titration auf Eis der Effekt ausgenutzt, dass nur Peressigsäure bei niedrigen Temperaturen in der Lage ist Iodid zu Iod zu oxidieren, im Gegensatz zu Wasserstoffperoxid.

Reagenzien:

[0106] Eis (dest. Wasser)

Percarbonat (13,7% Aktiv)

Na₂S₂O₃-Maßlösung (0,01 mol/l)

KI-Lösung ca. 8%

Stärke-Lösung 3%
Essigsäure 20%

Geräte:

[0107] Analysenwaage
IKA RCT basic Heizrührwerk, 250°C und Stufe 6 (Rührwerk)
IKA ETS-D4 fuzzy digitales Regelthermometer, 40°C
Becherglas 1000 ml weite Form
Dosimat mit Wechseleinheit
Vollpipette 10 ml
Magnetrührkern 40x7 mm runde Form
Stoppuhr
Mörser und Pistill
Thermostat, 20°C

Die Analyse der Peressigsäurekinetik wird wie folgt durchgeführt:

[0108]

1 g TAED werden mit 4 g Percarbonat in 1000 ml dest. Wasser(20°C) gelöst, analog dazu 10 g Vollprodukt. Ab dem Zeitpunkt des Zusetzens der Proben in das Wasser wird die Stoppuhr gestartet und alle 3 Minuten werden 10 ml aus dem reagierenden Gemisch entnommen. Diese 10 ml werden auf ca. 50-100 g gemörsertes Eis pipettiert. Das Probe/Eis-Gemisch wird mit 10 ml 8%iger KI-Lösung versetzt und zügig mit 0,1 Na-Thiosulfatlösung nach blassgelb titriert. Nach Zugabe von einigen Tropfen Stärkelösung wird weiter bis zur Farblosigkeit titriert. Die gesamte Titration muss äußerst zügig verlaufen, damit keine Verzerrung durch Wasserstoffperoxid auftritt. Zudem muss bei Entnahme der Probe aus dem Reaktionsgefäß die Temperatur erfasst werden. Nachdem 10 Wertpaare aufgenommen wurden, werden die Werte in einem Diagramm graphisch dargestellt.

Auswertung:

[0109] Die Berechnung erfolgt nach folgender Formel:

$$\text{mg Peressigsäure/l} = \frac{V \times 0,38 \times 1000}{10}$$

V = Verbrauch in ml
0,38 = 1 ml Na-Thiosulfatlösung (0,01 mol/l) zeigt 0,38 mg Peressigsäure an.
1000 = Einwaage wurde in 1000 ml Wasser gelöst
10 = 10 ml wurden zur Titration abpipettiert

[0110] Die Ergebnisse für drei unterschiedlich gecoatete TAED sind in Diagramm 1 dargestellt. Es ist gut zu sehen, dass die Freisetzung der Peressigsäure durch die einzelnen TAED-Typen unterschiedlich schnell erfolgt, je nach Konfektionierung des TAED.

Peressigsäurekinetik unterschiedlich gecoaterter TAED-Typen

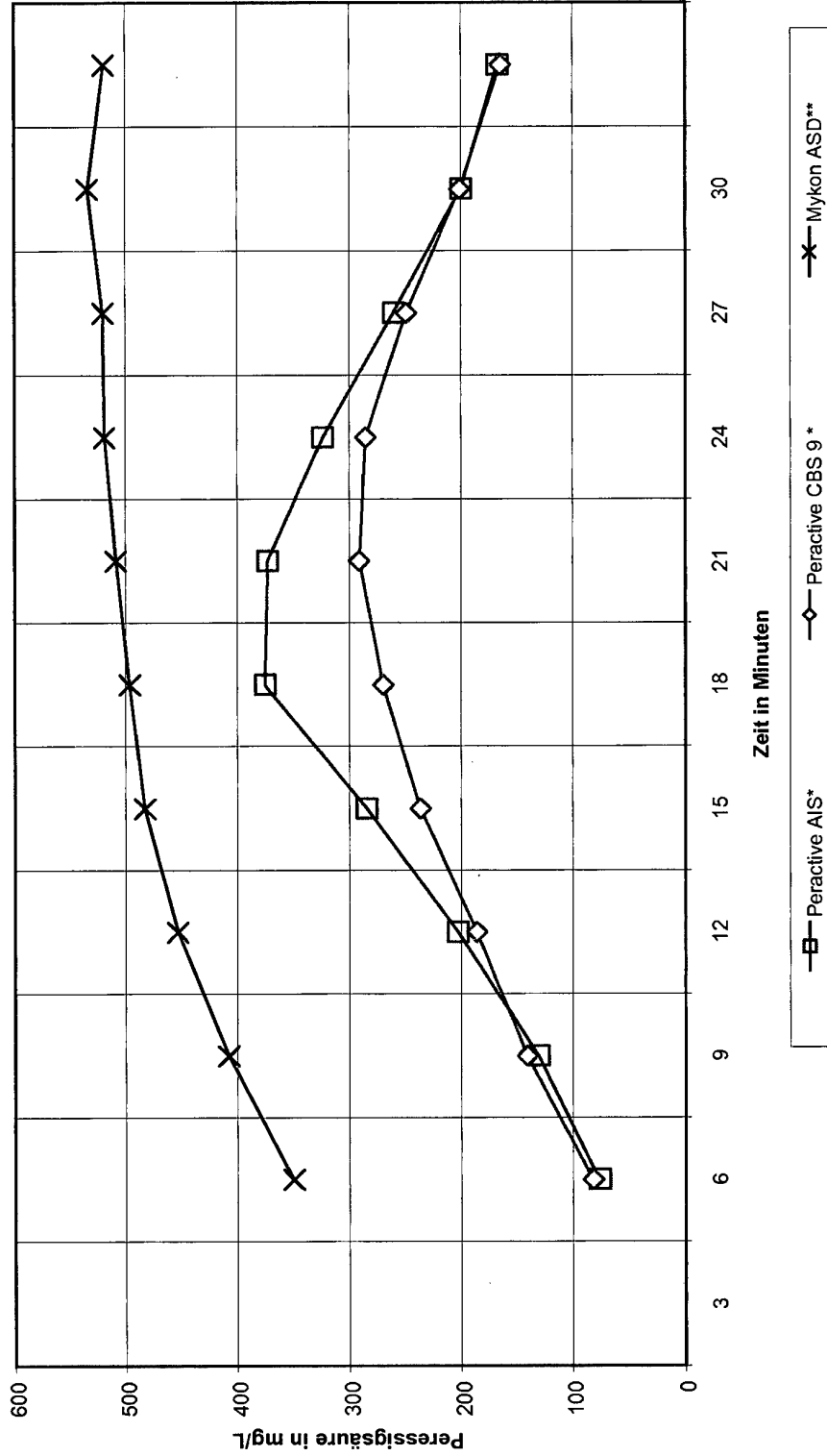


Diagramm 1

*TAED der Fa. Clariant GmbH

** TAED der Fa. Warwick International Limited

Beispiel 2

Waschleistung der erfindungsgemäßen

- 5 **[0111]** Waschmittelzusammensetzungen bei verschiedenen Temperaturen (30°C und 40°C)
[0112] Waschmittelzusammensetzung:

		(Gew.-%)
10	<u>Buildersystem</u>	
	Natrium-Aluminium-Silikat	33
	Polycarboxylate	2
	Natriumcarbonat	15
15	<u>Tensidsystem</u>	
	Alkylbenzolsulfonat	2
	Fettalkoholsulfat	6
	Nonionic	9
20	<u>Bleichsystem</u>	
	Natriumpercarbonat	15
	Tetraacetylenhydriendiamin(TAED)	5
	Kationischer Bleichaktivator (KB)	1
25	<u>Enzymsystem</u>	
	Protease	<1
	Properase	0,2
	Amylase	<0,5
30	Cellulase	<0,1
	Lipase	<0,5

Additive

- 35 **[0113]** Öllösepolymer, Natriumsulfat, Antischaummittel, Aufheller, Phosphonat, Speckels, Parfüm
ad 100
Fleckentfernung auf natürlichen Verfleckungen

40 Testbedingungen:

- [0114]** Vorwäsche:

45	Je Testprodukt	
	Baumwolle (BW)	50 X 50 cm für 5 Wäschen
	Polyester/Baumwolle (PES/BW)	50 X 20 cm
	Polyester (PES)	50 X 20 cm

50

55

	20 cm	50 cm	20 cm
5			
10	PES	BW	PES/BW
15	50 cm		
	[0115] Jedes Produkt wird einzeln mit 2/3 Dosierung ohne Ballast bei der späteren Waschtemperatur vorgewaschen.		
	[0116] Fleckenzubereitung:		
	Natürliche Verfleckungen, z.B. Spinat, Kakao, Bratensauce, Frittenfett		
20	[0117] Lagerung:		
	1 Woche bei Raumtemperatur (dunkel), danach kühl bei ca. 7 °C.		
25	[0118] Waschvorgang:		
	Bei jedem Produkt werden 5 Wäschen mit dem Monitor und stark verschmutzter Haushaltswäsche (3,7 kg) bei gewünschter Temperatur durchgeführt.		
30	[0119] Abmusterung:		
	Die Monitore werden zunächst zerschnitten und beschriftet. Die Abmusterung erfolgt nach dem Schulnotenprinzip, dazu werden die 5 Replikate aller Testprodukte auf dem Tisch ausgebreitet und dann in Gruppen eingeteilt. Anschließend erfolgt eine sinnvolle Benotung.		
35	[0120] Auswertung:		
	Von 5 Replikaten wird der Durchschnitt errechnet und eine doppelte Varianz-Analyse durchgeführt, um eine statistische Absicherung zu erhalten.		
40	[0121] Die Ergebnisse der Waschtests sind in den Diagrammen 2a und 2b dargestellt.		
45			
50			
55			

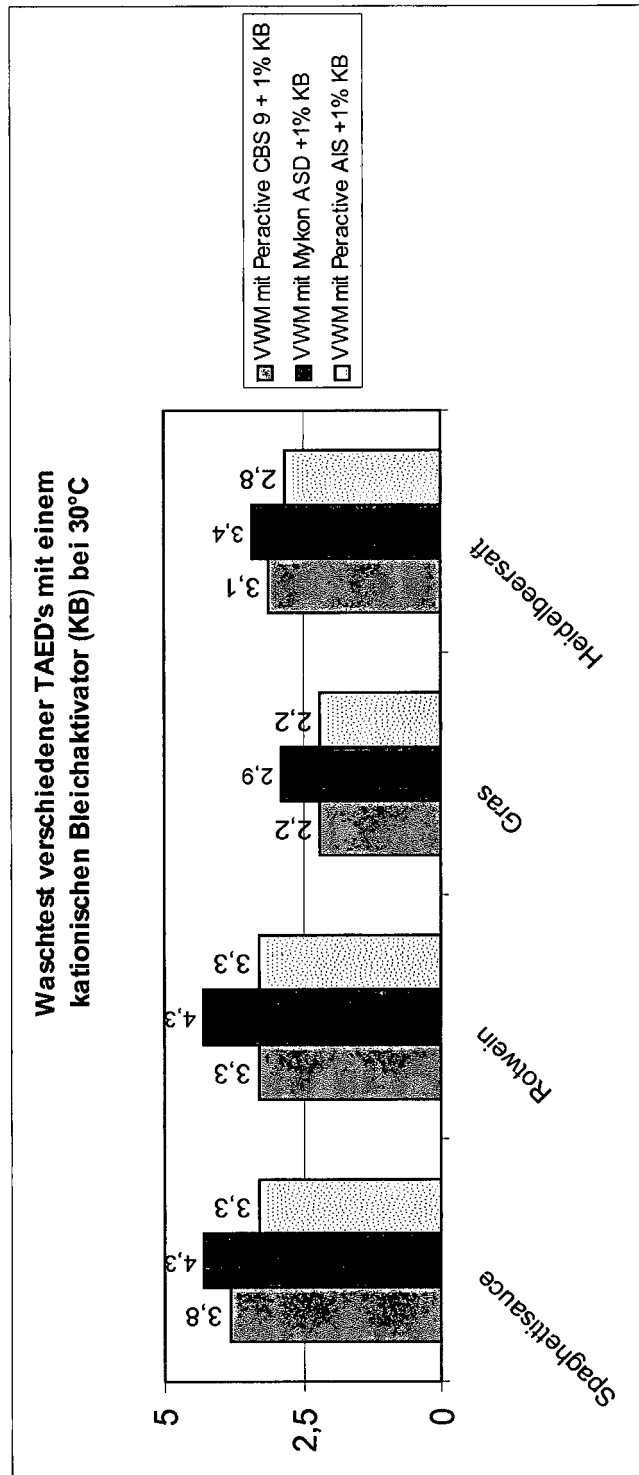


Diagramm 2 a

1= völlig entfernt

5= sehr stark sichtbar

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Waschtest verschiedener TAED's mit einem
kationischen Bleichaktivator(KB) bei 40°C

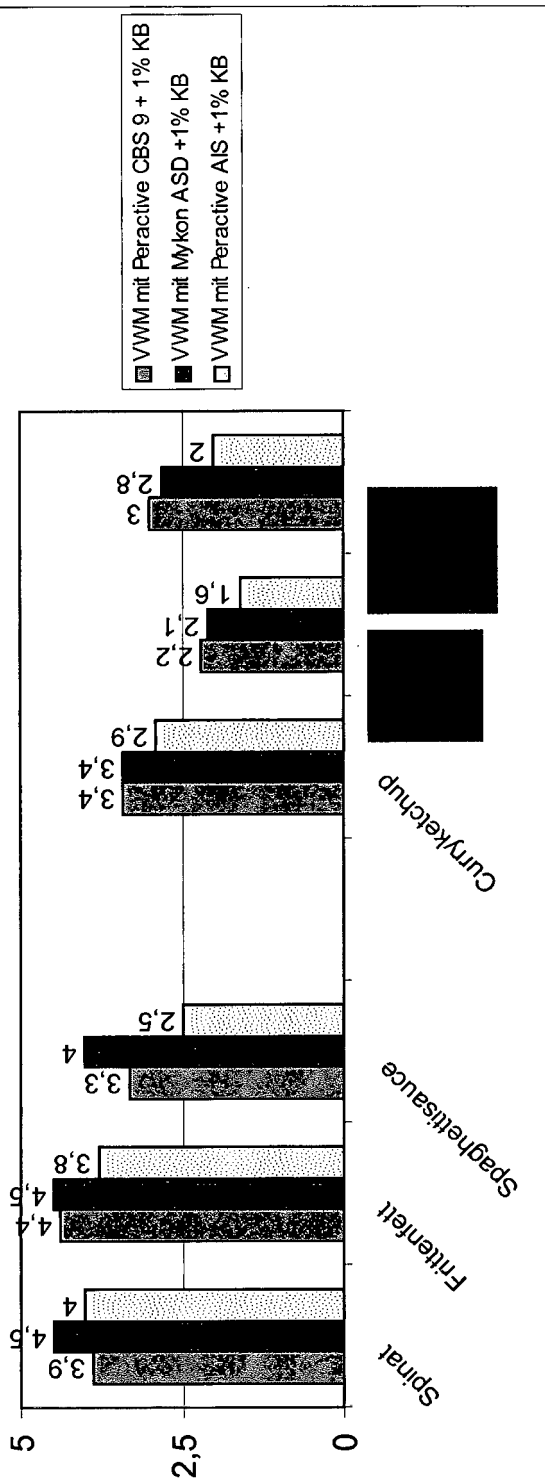


Diagramm 2 b

1= völlig entfernt

5= sehr stark sichtbar

Beispiel 3

[0122] Waschtestauswertung verschiedener TAED:Bleichaktivator(BA)-Verhältnisse bei 30°C

Als Waschmittel wird eine übliche Vollwaschmittel (VWM)-Zusammensetzung eingesetzt, wie sie in Bsp. 2 beschrieben ist. Als Bleichsystem wird erfindungsgemäß eine Kombination von TAED mit dem Bleichaktivator quarterniertes Glycin-nitril in dem Waschmittel verwendet.

EP 1 433 839 B2

Flecken BW	VWM/4,5% TAED	VWM/ 3%TAED/ 2% BA	VWM/3%TAED/ 1% BA	VWM/4%TAED/ 1% BA
Lippenstift	4	3,5	4,2	3,3
Rotwein	4	2,9	3,3	3,1
Tee	3,8	2,8	3,3	3
PES/BW				
Lippenstift	4,2	4,2	3,5	4,2
Motoröl	4,6	4,6	4,0	4,6

[0123] Die Bewertung der Waschergebnisse erfolgt nach dem Schulnotensystem, also:

1 = völlig entfernt
5 = sehr stark sichtbar

[0124] Die Ergebnisse zeigen, dass die Zugabe des Bleichaktivators quaterniertes Glycinnitril zusätzlich zu dem bisher verwendeten TAED zu einer deutlichen Verbesserung des Waschergebnisses führt. Insbesondere führt ein Verhältnis von TAED : Bleichaktivator von 3:2 besonders bei bleichempfindlichen Flecken (Rotwein, Tee) zu sehr guten Waschergebnissen.

Beispiel 4

Verschiedene Enzymverhältnisse, Einsatz Properase (Linitests, 2 Tabellen) Wolltest

Durchführung eines Linitests

[0125] Beim Linitest werden vier verschiedene Gewebe eingesetzt, und zwar Baumwolle, Polyester, Polyester/Baumwolle und Rohnessel. Die vier Gewebetypen werden je auf eine Größe von 10 cm x 15 cm geschnitten, wobei die Rohnessel vorher in der Waschmaschine mit 170 ml Tensidlösung vorgewaschen wird.

[0126] Für jede Serie wird nun von jedem Gewebe ein Läppchen mit dem gleichen Ganz-Weißgrad gesucht, wobei dieser um 1 Weißgrad nach oben oder nach unten schwanken darf. Die Werte werden notiert und dann von jedem Läppchen der Ausgangs-Ry-Wert ermittelt.

[0127] Zur Schmutzbeladung wird jeder Wäsche eine 10 cm x 15 cm große WFK 10C-Anschmutzung zugesetzt.

[0128] Menge an Waschpulver für 1 Waschlauge

Dosiermenge für HB II in g

g Waschlauge _____

16 (Flottenverhältnis)

Menge an Waschlauge = Gewicht der 5 Gewebe x 16(Flottenverhältnis)

[0129] Die Becher des Linitests werden mit der errechneten Menge an Waschlauge gefüllt, die Gewebe eingebracht und die Becher verschlossen. Nach dem Einsetzen wird eine bestimmte Heizleistung (hier 30°C und 40°C) und die Dauer eingestellt. Nach der festgesetzten Zeit werden die Läppchen heraus geholt, gespült und der ganze Vorgang entsprechend oft wiederholt.

Auswertung:

[0130] Nach den entsprechenden Wäschen werden die Läppchen getrocknet, gemessen und die Ry-Werte bzw. Ganz-Weißgrad-Werte notiert. Die Ergebnisse sind in den Diagrammen 4a und 4b gezeigt.

EP 1 433 839 B2

		Rezeptur 1	Rezeptur 2
	Rezeptur 3		
	<u>Buildersystem</u>		Aktivgehalt in Gew.-%
5	Natrium-Aluminium-Silikat 33	33	33
	Polycarboxylate 2	2	2
	Natriumcarbonat 15	15	15
	<u>Tensidsystem</u>		
10	Alkylbenzolsulfonat 2	2	2
	Fettalkoholsulfat 6	6	6
	Nonionic 9	9	9
	<u>Bleichsystem</u>		
15	Natriumpercarbonat 15	15	15
	Tetraacetylenethyldiamin(TAED) 4	4	4
	Kationischer Bleichaktivator(KB) 1	1	1
	<u>Enzymsystem</u>		
	Everlase 1,54	0,67	0,42
20	Properase	0,20	0,20
	Amylase <0,50	<0,50	<0,50
	Cellulase <0,10	<0,10	<0,10
	Lipase <0,50	<0,50	<0,50
	<u>Additive:</u>	jeweils ad 100	
25	Öllösepolymer		
	Natriumsulfat		
	Antischaummittel		
	Aufheller		
30	Phosphonat		
	Speckels		
	Parfüm		
35			
40			
45			
50			
55			

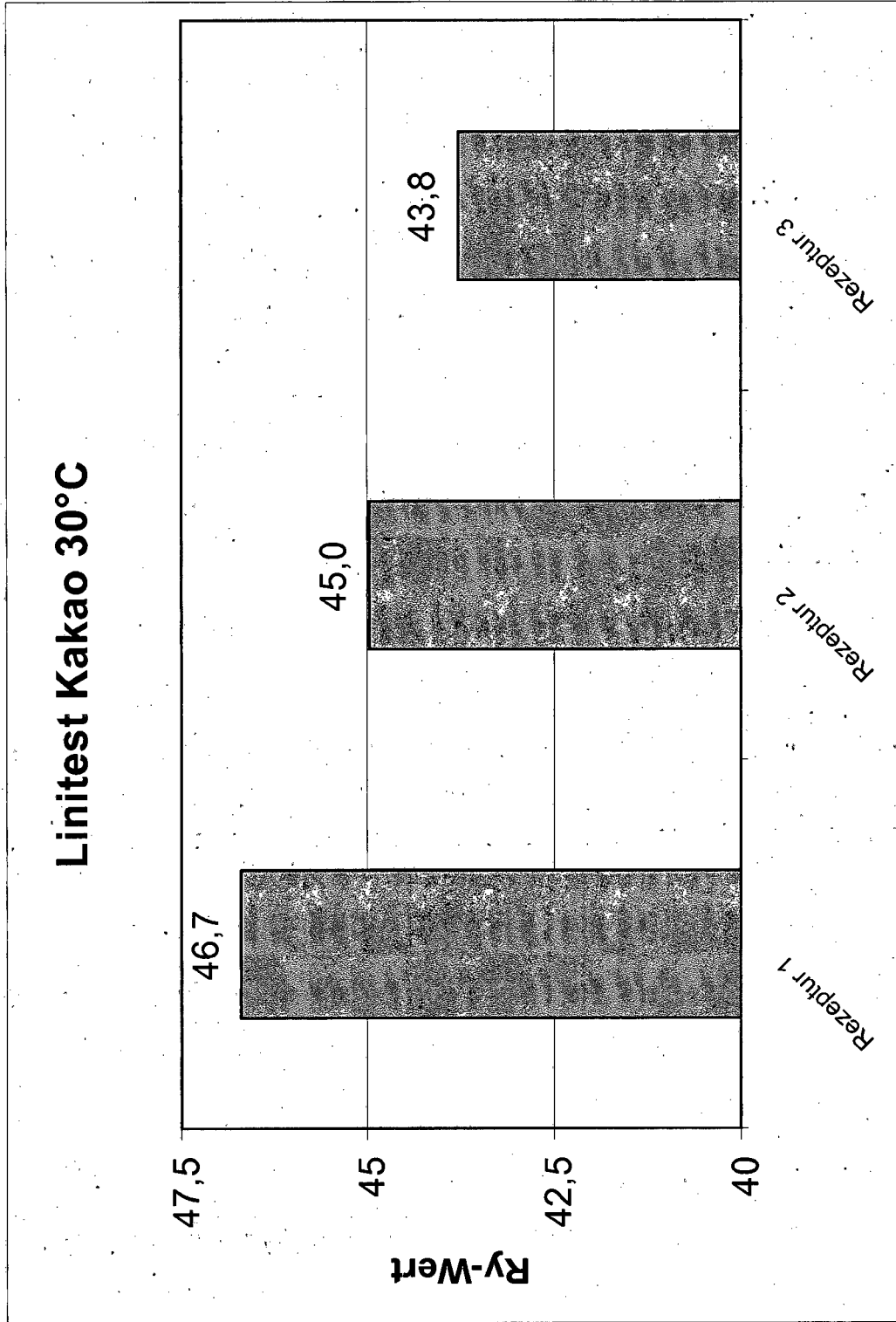


Diagramm 4 a

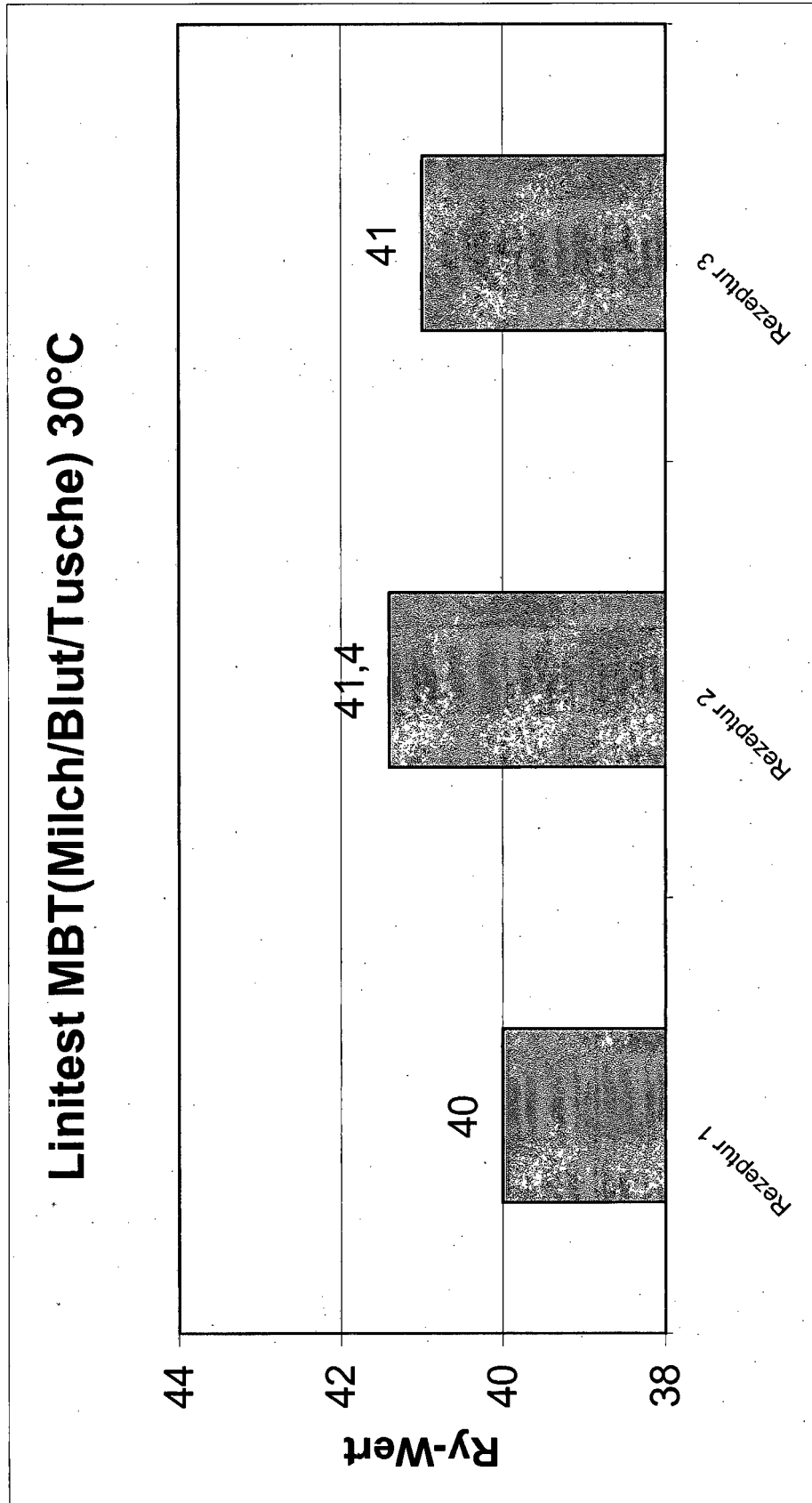


Diagramm 4b

Patentansprüche

1. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend wenigstens einen Bleichaktivator und wenigstens ein TAED, **dadurch gekennzeichnet, dass** das TAED in einer Verarbeitungsform vorliegt, die eine zur Bleichaktivatorwirkung verzögerte Peressigsäure-Freisetzungskinetik bewirkt, so dass eine Peressigsäurekonzentration in der Waschlauge von mehr als 100 mg/l erst nach wenigstens 5 min erreicht wird, wobei als wenigstens ein Bleichaktivator ein quarterniertes Glycinnitril eingesetzt wird.
2. Waschmittel nach Anspruch 1, enthaltend das TAED in gecoateter und/oder verdichteter Form.
3. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zusätzlich eine Protease enthält, die bei Temperaturen unter 45°C maximale enzymatische Aktivität entwickelt.
4. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend eine Kombination eines bei niedrigen Temperaturen (unter 45°C) wirksamen Bleichaktivators mit einem bei Temperaturen oberhalb von 45°C wirksamen Bleichaktivator.
5. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei eine Kombination der bei niedriger Temperatur (unter 45°C) wirksamen Protease mit wenigstens einer weiteren Protease eingesetzt wird.
6. Verwendung eines Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 5 für die Anwendung als oder in einem Textilwaschmittel, Geschirrrreinigungsmittel, Fleckenentfernungsmittel (Fleckensalz), Entkalkungsmittel, Scheuermittel.

Claims

1. Detergent or cleaning agent containing at least one bleach activator and at least one TAED, **characterised in that** the TAED is in a processing form which brings about a delayed peracetic acid release kinetic in the effect of the bleach activator so that a peracetic acid concentration in the detergent solution of more than 100 mg/l is achieved only after at least 5 minutes, wherein a quaternised glycine nitrile is used as at least one bleach activator.
2. Detergent according to claim 1 containing the TAED in coated and/or compacted form.
3. Detergent or cleaning agent according to claim 1 or 2, **characterised in that** it also contains a protease which develops maximum enzymatic activity at temperatures below 45°C.
4. Detergent or cleaning agent according to one of claims 1 to 3, containing a combination of a bleach activator that is effective at low temperatures (below 45°C) and a bleach activator that is effective at temperatures above 45°C.
5. Detergent or cleaning agent according to one of claims 1 to 4, wherein a combination of the protease that is effective at low temperature (below 45°C) with at least one other protease is used.
6. Use of a cleaning agent according to at least one of claims 1 to 5 for use as or in a textile detergent, dishwashing agent, stain remover (stain removal powder), decalcifier or scouring agent.

Revendications

1. Produit de lavage ou de nettoyage contenant au moins un activateur de blanchiment et au moins une TAED, **caractérisé en ce que** la TAED se présente sous une forme traitée, qui provoque une cinétique de libération d'acide peracétique retardée vis-à-vis de l'action de l'activateur de blanchiment à obtenir, dans la lessive de lavage, une concentration en acide peracétique supérieure à 100 mg/l, uniquement à l'issue d'une période d'au moins 5 mn, dans lequel on utilise comme au moins un activateur de blanchiment, un glycinnitrile quaternisé.
2. Produit de lavage selon la revendication 1, contenant la TAED sous une forme revêtue et/ou condensée.
3. Produit de lavage ou de nettoyage selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'il** contient en plus une

EP 1 433 839 B2

protéase, qui exerce une activité enzymatique maximale à des températures inférieures à 45 °C.

4. Produit de lavage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, contenant une combinaison d'un activateur de blanchiment efficace à basses températures (inférieures à 45 °C) avec un activateur de blanchiment efficace à des températures supérieures à 45 °C.
5. Produit de lavage ou de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel on utilise une combinaison de protéases efficaces à basses températures (inférieures à 45 °C) avec au moins une autre protéase.
6. Utilisation d'un produit de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, pour une application comme lessive textile, nettoyant de vaisselle, agent détachant (sel détachant), anti-calcaire ou abrasif, ou pour un usage dans l'un de ces produits.