(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 1 592 765 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
30.05.2007 Patentblatt 2007/22

(21) Anmeldenummer: **04707142.8**

(22) Anmeldetag: **31.01.2004**

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

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2004/000870

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2004/069973 (19.08.2004 Gazette 2004/34)

(54) VERSTÄRKUNG DER REINIGUNGSLEISTUNG VON WASCHMITTELN DURCH CELLULOSEDERIVAT UND HYGROSKOPISCHES POLYMER

INTENSIFICATION OF THE CLEANING POWER OF DETERGENTS USING A CELLULOSE DERIVATIVE AND A HYGROSCOPIC POLYMER

AUGMENTATION DE LA PUISSANCE DE NETTOYAGE DE PRODUITS DE LAVAGE A L'AIDE D'UN DERIVE CELLULOSIQUE ET D'UN POLYMERE HYGROSCOPIQUE

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

(30) Priorität: **10.02.2003 DE 10305306**
31.10.2003 DE 10351324

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.11.2005 Patentblatt 2005/45

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
- **PENNINGER, Josef**
  40724 Hilden (DE)
- **BASTIGKEIT, Thorsten**
  Scottsdale, AZ, 85255 (US)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 256 696
DE-A- 10 037 126
FR-A- 2 237 960
US-A- 3 144 412
US-A- 5 948 744

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 592 765 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Patentanmeldung betrifft die Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien durch den Einsatz einer Kombination aus schmutzablösevermögendem Cellulosederivat und hygroskopischem Polymer.

[0002] Waschmittel enthalten neben den für den Waschprozess unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschhilfsstoffe zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Farbübertragungsinhibitoren umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welche der Wäschefaser schmutzabstoßende Eigenschaften verleihen und die, falls während des Waschvorgangs anwesend, das Schmutzablösevermögen der übrigen Waschmittelbestandteile unterstützen. Gleiches gilt sinngemäß auch für Reinigungsmittel für harte Oberflächen. Derartige schmutzablösevermögende Substanzen werden oft als "Soil-Release"-Wirkstoffe oder wegen ihres Vermögens, die behandelte Oberfläche, zum Beispiel der Faser, schmutzabstoßend auszurüsten, als "Soil-Repellents" bezeichnet. So ist beispielsweise aus dem US-amerikanischen Patent US 4 136 038 die schmutzablösevermögende Wirkung von Methylcellulose bekannt. Die europäische Patentanmeldung EP 0 213 729 offenbart die verringerte Redeposition bei Einsatz von Waschmitteln, die eine Kombination von Seife und nichtionischem Tensid mit Alkyl-Hydroxyalkyl-Cellulose enthalten. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 213 730 sind Textilbehandlungsmittel bekannt, die kationische Tenside und nichtionische Celluloseether mit HLB-Werten von 3,1 bis 3,8 enthalten. Die US-amerikanische Patentschrift US 4 000 093 offenbart Waschmittel, die 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-% Alkyl-Cellulose, Hydroxyalkyl-Cellulose oder Alkyl-Hydroxyalkyl-Cellulose sowie 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% Tensid enthalten, wobei die Tensidkomponente im wesentlichen aus C_{10}- bis C_{13}-Alkylsulfat besteht und bis zu 5 Gew.-% C_{14}-Alkylsulfat und weniger als 5 Gew.-% Alkylsulfat mit Alkylresten von C_{15} und höher aufweist. Die US-amerikanische Patentschrift US 4 174 305 offenbart Waschmittel, die 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-% Alkyl-Cellulose, Hydroxyalkyl-Cellulose oder Alkyl-Hydroxyalkyl-Cellulose sowie 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% Tensid enthalten, wobei die Tensidkomponente im wesentlichen aus C_{10}- bis C_{12}-Alkylbenzolsulfonat besteht und weniger als 5 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat mit Alkylresten von C_{13} und höher aufweist. Die europäische Patentanmeldung EP 0 634 481 betrifft ein Waschmittel, das Alkalipercarbonat und ein oder mehrere nichtionische Cellulosederivate enthält. Ausdrücklich offenbart sind unter letzteren lediglich Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose und Methylcellulose sowie - im Rahmen der Beispiele - die Methyl-hydroxyethylcellulose Tylose® MH50, die Hydroxypropyl-methylcellulose Methocel® F4M und Hydroxybutyl-methylcellulose. Die europäische Patentschrift EP 0 271 312 (P&G) betrifft schmutzablösevermögende Wirkstoffe, unter diesen Cellulosealkylether und Cellulosehydroxyalkylether (mit DS 1,5 bis 2,7 und Molmassen von 2000 bis 100000) wie Methylcellulose und Ethylcellulose, die mit Persauerstoffbleichmittel im Gewichtsverhältnis (bezogen auf den Aktivsauerstoffgehalt des Bleichmittels) von 10:1 bis 1:10 eingesetzt werden sollen. Aus der europäischen Patentschrift EP 0 948 591 B1 ist ein Waschmittel in flüssiger oder granularer Form bekannt, welches Geweben und Textilien, die damit gewaschen werden, Textilaussehensvorteile wie Pill-/Fusselverringerung, Antifarbverblassung, verbesserte Abriebbeständigkeit und/oder verstärkte Weichheit verleiht und das 1 bis 80 Gew.-% Tensid, 1 bis 80 Gew.-% organischen oder anorganischen Builder, 0,1 bis 80 Gew.-% eines hydrophob modifizierten nichtionischen Celluloseethers mit einem Molgewicht von 10 000 bis 2 000 000 enthält, wobei die Modifikation in der Anwesenheit von gegebenenfalls oligomerisierten (Oligomerisationsgrad bis zu 20) Ethylenoxy- oder 2-Propylenoxy-Ethereinheiten und von C_{8-24}-Alkylsubstituenten besteht und die Alkylsubstituenten in Mengen von 0,1-5 Gew.-%, bezogen auf das Celluloseether-Material, vorhanden sein müssen.

[0003] Wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit zu Polyesterfasern bei Textilien aus diesem Material besonders wirksame schmutzablösevermögende Wirkstoffe sind Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten. Schmutzablösevermögende Copolyester der genannten Art wie auch ihr Einsatz in Waschmitteln sind seit langer Zeit bekannt.

[0004] So beschreibt zum Beispiel die deutsche Offenlegungsschrift DT 16 17 141 ein Waschverfahren unter Einsatz von Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylenglykol-Copolymeren. Die deutsche Offenlegungsschrift DT 22 00 911 betrifft Waschmittel, die nichtionisches Tensid und ein Mischpolymer aus Polyoxyethylenglykol und Polyethylenterephthalat enthalten. In der deutschen Offenlegungsschrift DT 22 53 063 sind saure Textilausrüstungsmittel genannt, die ein Copolymer aus einer dibasigen Carbonsäure und einem Alkylen- oder Cycloalkylenpolyglykol sowie gegebenenfalls einem Alkylen- oder Cycloalkylenglykol enthalten. Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, und deren Einsatz in Waschmitteln sind in der deutschen Patentschrift DE 28 57 292 beschrieben. Polymere mit Molgewicht 15 000 bis 50 000 aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 1000 bis 10 000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 2:1 bis 6:1 beträgt, können gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DE 33 24 258 in Waschmitteln eingesetzt werden. Das europäische Patent EP 066 944 betrifft Textilbehandlungsmittel, die einen Copolyester aus Ethylenglykol, Polyethylenglykol, aromatischer Dicarbonsäure und sulfonierter aromatischer Dicarbonsäure in bestimmten Molverhältnissen enthalten. Aus dem europäischen Patent

EP 185 427 sind Methyl- oder Ethylgruppen-endverschlossene Polyester mit Ethylen-und/oder Propylen-terephthalat- und Polyethylenoxid-terephthalat-Einheiten und Waschmittel, die derartiges Soil-release-Polymer enthalten, bekannt. Das europäische Patent EP 241 984 betrifft einen Polyester, der neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten auch substituierte Ethyleneinheiten sowie Glycerineinheiten enthält. Aus dem europäischen Patent EP 241 985 sind Polyester bekannt, die neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen- und/oder 3-Methoxy-1,2-propylengruppen sowie Glycerineinheiten enthalten und mit C_1- bis C_4-Alkylgruppen endgruppenverschlossen sind. Die europäische Patentschrift EP 253 567 betrifft Soil-release-Polymere mit einer Molmasse von 900 bis 9000 aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 300 bis 3000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 0,6 bis 0,95 beträgt. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 272 033 sind zumindest anteilig durch C_{1-4}-Alkyl- oder Acylreste endgruppenverschlossene Polyester mit Poly-propylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten bekannt. Das europäische Patent EP 274 907 beschreibt sulfoethyl-endgruppenverschlossene terephthalathaltige Soil-release-Polyester. In der europäischen Patentanmeldung EP 357 280 werden durch Sulfonierung ungesättigter Endgruppen Soil-Release-Polyester mit Terephthalat-, Alkylenglykol- und Poly-C_{2-4}-Glykol-Einheiten hergestellt. Die deutsche Patentanmeldung DE 26 55 551 beschreibt die Umsetzung derartiger Polyester mit isocyanatgruppenhaltigen Polymeren und die Verwendung der so hergestellten Polymerisate gegen das Wiederaufziehen von Schmutz beim Waschen von synthetischen Fasern. Aus der deutschen Patentschrift DE 28 46 984 sind Waschmittel bekannt, die als schmutzablosevermögendes Polymer ein Umsetzungsprodukt eines Polyesters mit einem endständige Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymer, erhalten aus einem Düsocyanat und einem hydrophilen nichtionischem Macrodiol, enthalten.

[0005] Die FR-A-2237960 offenbart Waschmittelzusammensetzungen enthaltend ein Derivat einer Alkylhydroxyalkylcellulose und ein Copolymer aus Maleinsäureanhydrid und Ethylen oder Methylvinylether.

[0006] Die Mehrzahl der aus diesem umfangreichen Stand der Technik bekannten Polymere weist den Nachteil auf, daß sie bei Textilien, die nicht oder zumindest nicht zum überwiegenden Teil aus Polyester bestehen, keine oder nur unzureichende Wirksamkeit besitzen. Ein großer Teil der heutigen Textilien besteht aber aus Baumwolle oder Baumwoll-Polyester-Mischgeweben, so daß ein Bedarf nach bei fettigen Anschmutzungen auf derartigen Textilien besser wirksamen schmutzablösevermögenden Polymeren besteht.

[0007] Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die schmutzablösevermögende Wirkung von Cellulosederivaten verbessert werden kann, wenn man sie in Kombination mit hygroskopischem Polymer einsetzt.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung einer Kombination aus schmutzablösevermögendem Cellulosederivat, das erhältlich ist durch Alkylierung und Hydroxyalkylierung von Cellulose, und hygroskopischem Polymer zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien.

[0009] Bevorzugte Cellulosederivate sind solche, die mit C_1- bis C_{10}-Gruppen, insbesondere C_1-bis C_3-Gruppen alkyliert sind und zusätzlich C_2- bis C_{10}-Hydroxyalkylgruppen, insbesondere C_2- bis C_3-Hydroxyalkylgruppen, tragen. Diese können in bekannter Weise durch Umsetzung von Cellulose mit entsprechenden Alkylierungsmitteln, beispielsweise Alkylhalogeniden oder Alkylsulfaten, und anschließende Umsetzung mit entsprechenden Alkylenoxiden, wie beispielsweise Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, erhalten werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind im Cellulosederivat gemittelt 0,5 bis 2,5, insbesondere 1 bis 2 Alkylgruppen und 0,02 bis 0,5, insbesondere 0,05 bis 0,3 Hydroxyalkylgruppen pro Anhydroglykosemonomereinheit enthalten. Die mittlere Molmasse der erfindungsgemäß eingesetzten Cellulosederivate liegt vorzugsweise im Bereich von 10 000 D bis 150 000 D, insbesondere von 40 000 D bis 120 000 D und besonders bevorzugt im Bereich von 80 000 D bis 110 000 D. Die Bestimmung des Polymerisationsgrads beziehungsweise des Molekulargewichts des schmutzablösevermögenden Cellulosederivats basiert auf der Bestimmung der Grenzviskositätszahl an hinreichend verdünnten wäßrigen Lösungen mittels einem Ubbelohde Kapillarviskosimeter (Kapillare 0c). Unter Verwendung einer Konstanten [H. Staudinger und F. Reinecke, "Über Molekulargewichtsbestimmung an Celluloseethern", Liebigs Annalen der Chemie 535, 47 (1938)] und eines Korrekturfaktors [F. Rodriguez und L. A.Goettler, "The Flow of Moderately Concentrated Polymer Solutions in Water", Transactions of the Society of Rheology VIII, 3 17 (1964)] läßt sich hieraus der Polymerisationsgrad sowie unter Einbezug der Substitutionsgrade (DS und MS) das korrespondierende Molekulargewicht berechnen.

[0010] Hygroskopisch ist die Bezeichnung für die Eigenschaft vieler Substanzen, bei längerer Lagerung an Luft Luftfeuchtigkeit an sich zu ziehen. Im Gegensatz zu Substanzen, die Wasser anlagern (und Hydrate bilden), werden hygroskopische Substanzen bei längerer Lagerung an der Luft normalerweise zersetzt. Beispiele für hygroskopische Polymere sind Zuckeralkohole (z. B. Stärke), Polypeptide (z.B. Gelatine, Polyaspartat) Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure und Derivate der Polyacrylsäure beziehungsweise Polymere von Derivaten der Acrylsäure, wie Poly(acrylsäure)natriumsalz, Poly(hydroxyacrylsäure), Poly(acrylsäure-co-allylalkohol), Poly(4-methoxytetramethylen-1,2-dicarbonsäure), Poly(tetramethylen-1,2-dicarbonsäure), Poly(acrylsäure-co-maleinsäure)natriumsalz, Poly(acrylsäure-co-ethylenglykoldiglycidylether, N,N'-Methylenbisacrylamid-Natrium Acrylat Copolymer mit Hexaphosphonsäure, und Polyalkylenglykole. Insbesondere bei letzteren ist der hygroskopische Charakter eine Funktion der Hydroxylgruppen; er nimmt mit zunehmendem Molekulargewicht und zunehmender Zahl der Etherbindungen ab (z. B. Polyethylenglykoldi-

methylacrylat). Als hygroskopische Polymere brauchbar sind auch sogenannte Hydrogele, das heißt hydrophile Polymere, die Wasser absorbieren, aber aufgrund ihres dreidimensionalen Netzwerkes in Wasser weitgehend unlöslich sind. Als Beispiele für solche Hydrogele seien genannt Agarose, die Polymerisationsprodukte von Dimethylacrylamid oder Glycerolmethacrylat, die Copolymerisationsprodukte von hydrophilen Monomeren wie Hydroxyethylmethacrylat und Hydroxypropylmethacrylat mit sehr hydrophilen ionischen Monomeren wie Methacrylsäure, vernetzte Polyoxazoline, vernetzte Polyester aus Fumarsäure und Polyethylenglykol mit N-Vinylpyrrolidon, und Polycarbamoyl-Sulfonat. Weitere Beispiele für hygroskopische Polymere sind ε-Caprolactam-polyethylenglykolterephthalsäure Block Copolymere, ungesättigte Amid-substiuierte Etherverbindungen sowie Polyphosphorsäurediester und -triester. Bevorzugt wird das hygroskopische Polymer ausgewählt aus aus Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, den Polyalkylenglykolen und/oder den Homopolymeren der Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure sowie deren Copolymeren, wobei Polyacrylsäuren besonders bevorzugt sind. Bei diesen liegen die Molmassen vorzugsweise im Bereich von 500 000 D bis 700 000 D, insbesondere von 550 000 D bis 650 000 D.

[0011] Die erfindungsgemäße Verwendung kann im Rahmen eines Waschprozesses derart erfolgen, daß man das Cellulosederivat und das hygroskopische Polymer einer waschmittelhaltigen Flotte separat zusetzt, oder das Cellulosederivat und/oder das hygroskopische Polymer als Bestandteil des Waschmittels in die Flotte einbringt, wobei besonders bevorzugt ist, wenn sowohl das Cellulosederivat wie auch das hygroskopische Polymer Bestandteil des Waschmittels ist. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Waschmittel, das eine oben beschriebene Kombination enthält. Die erfindungsgemäße Verwendung im Rahmen eines Wäschenachbehandlungsverfahrens kann entsprechend derart erfolgen, daß man das Cellulosederivat und/oder das hygroskopische Polymer der Spülflotte separat zusetzt oder beide oder zumindest eines von beiden als Bestandteil des Wäschenachbehandlungsmittels, insbesondere eines Weichspülers, einbringt. Bei diesem Aspekt der Erfindung kann das genannte Waschmittel ebenfalls die erfindungsgemäß zu verwendende Kombination enthalten, es kann jedoch auch frei von dieser oder zumindest einem ihrer Betandteile sein.

[0012] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Waschen von Textilien, bei dem ein Waschmittel und eine Kombination aus einem schmutzablösevermögenden Cellulosederivat, das erhältlich ist durch Alkylierung und Hydroxyalkylierung von Cellulose, und hygroskopischem Polymer zum Einsatz kommen. Dieses Verfahren kann manuell oder vorzugsweise mit Hilfe einer üblichen Haushaltswaschmaschine ausgeführt werden. Dabei ist es möglich, das Waschmittel und die erfindungswesentliche Kombination gleichzeitig oder nacheinander anzuwenden. Die gleichzeitige Anwendung läßt sich besonders vorteilhaft durch den Einsatz eines Waschmittels, welches die Kombination enthält, durchführen.

[0013] Waschmittel, die eine erfindungsgemäß zu verwendende Kombination enthalten, können alle üblichen sonstigen Bestandteile derartiger Mittel enthalten, die nicht in unerwünschter Weise mit den Bestandteilen der erfindungswesentlichen Kombination wechselwirken. Vorzugsweise wird das Cellulosederivat in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% in Waschmittel eingearbeitet. Der Gehalt an hygrospkopischem Polymer im Waschmittel beträgt vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% Gew.-%.

[0014] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien, die aus Baumwolle bestehen oder Baumwolle enthalten.

[0015] Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäß verwendete Kombination die Wirkung bestimmter anderer Wasch- und Reinigungsmittelinhaltsstoffe positiv beeinflusst und daß umgekehrt die Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten Kombination durch bestimmte andere Waschmittelinhaltsstoffe verstärkt wird. Diese Effekte treten insbesondere bei enzymatischen Wirkstoffen, insbesondere Proteasen und Lipasen, bei wasserunlöslichen anorganischen Buildern, bei wasserlöslichen anorganischen und organischen Buildern, insbesondere auf Basis oxidierter Kohlenhydrate, bei Bleichmitteln auf Persauerstoffbasis, insbesondere bei Alkalipercarbonat, bei synthetischen Aniontensiden vom Sulfat- und Sulfonattyp und bei Vergrauungsinhibitoren, beispielsweise anderen, insbesondere anionischen Celluloseethern wie Carboxymethylcellulose, auf, weshalb der Einsatz mindestens eines der genannten weiteren Inhaltsstoffes zusammen mit der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombination bevorzugt ist.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein solches Mittel nichtionisches Tensid, ausgewählt aus Fettalkylpolyglykosiden, Fettalkylpolyalkoxylaten, insbesondere -ethoxylaten und/oder -propoxylaten, Fettsäurepolyhydroxyamiden und/oder Ethoxylierungs-und/oder Propoxylierungsprodukten von Fettalkylaminen, vicinalen Diolen, Fettsäurealkylestern und/oder Fettsäureamiden sowie deren Mischungen, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%.

[0017] Eine weitere Ausführungsform derartiger Mittel umfaßt die Anwesenheit von synthetischem Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonattyp, insbesondere Fettalkylsulfat, Fettalkylethersulfat, Sulfofettsäureester und/oder Sulfofettsäuredisalze, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%. Bevorzugt wird das Aniontensid aus den Alkyl- bzw. Alkenylsulfaten und/oder den Alkyl- bzw. Alkenylethersulfaten ausgewählt, in denen die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe 8 bis 22, insbesondere 12 bis 18 C-Atome besitzt.

[0018] Zu den in Frage kommenden nichtionischen Tensiden gehören die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate und/oder Propoxylate von gesättigten oder ein- bis mehrfach ungesättigten linearen oder verzweigtkettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxylierungsgrad der Alkohole liegt dabei in der Regel

zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigtkettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Alkoxylate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate, primärer Alkohole mit linearen, insbesondere Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Resten sowie deren Gemische. Außerdem sind entsprechende Alkoxylierungsprodukte von Alkylaminen, vicinalen Diolen und Carbonsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten Alkoholen entsprechen, verwendbar. Darüberhinaus kommen die Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Insertionsprodukte von Fettsäurealkylestern, wie sie gemäß dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 angegebenen Verfahren hergestellt werden können, sowie Fettsäurepolyhydroxyamide, wie sie gemäß den Verfahren der US-amerikanischen Patentschriften US 1 985 424, US 2 016 962 und US 2 703 798 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 92/06984 hergestellt werden können, in Betracht. Zur Einarbeitung in die erfindungsgemäßen Mittel geeignete sogenannte Alkylpolyglykoside sind Verbindungen der allgemeinen Formel $(G)_n$-OR^{12}, in der R^{12} einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykoseeinheit und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten. Derartige Verbindungen und ihre Herstellung werden zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 92 355, EP 301 298, EP 357 969 und EP 362 671 oder der US-amerikanischen Patentschrift US 3 547 828 beschrieben. Bei der Glykosidkomponente $(G)_n$ handelt es sich um Oligo- oder Polymere aus natürlich vorkommenden Aldose- oder Ketose-Monomeren, zu denen insbesondere Glucose, Mannose, Fruktose, Galaktose, Talose, Gulose, Altrose, Allose, Idose, Ribose, Arabinose, Xylose und Lyxose gehören. Die aus derartigen glykosidisch verknüpften Monomeren bestehenden Oligomere werden außer durch die Art der in ihnen enthaltenen Zucker durch deren Anzahl, den sogenannten Oligomerisierungsgrad, charakterisiert. Der Oligomerisierungsgrad n nimmt als analytisch zu ermittelnde Größe im allgemeinen gebrochene Zahlenwerte an; er liegt bei Werten zwischen 1 und 10, bei den vorzugsweise eingesetzten Glykosiden unter einem Wert von 1,5, insbesondere zwischen 1,2 und 1,4. Bevorzugter Monomer-Baustein ist wegen der guten Verfügbarkeit Glucose. Der Alkyl- oder Alkenylteil R^{12} der Glykoside stammt bevorzugt ebenfalls aus leicht zugänglichen Derivaten nachwachsender Rohstoffe, insbesondere aus Fettalkoholen, obwohl auch deren verzweigtkettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Glykoside eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die primären Alkohole mit linearen Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugte Alkylglykoside enthalten einen Kokosfettalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen R^{12}=Dodecyl und R^{12}=Tetradecyl.

[0019] Nichtionisches Tensid ist in Mitteln, welche eine erfindungsgemäß verwendete Kombination enthalten, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten, wobei Mengen im oberen Teil dieses Bereiches eher in flüssigen Waschmitteln anzutreffen sind und teilchenförmige Waschmittel vorzugsweise eher geringere Mengen von bis zu 5 Gew.-% enthalten.

[0020] Die Mittel können stattdessen oder zusätzlich weitere Tenside, vorzugsweise synthetische Aniontenside des Sulfat- oder Sulfonat-Typs, wie beispielsweise Alkylbenzolsulffonate, in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 18 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Als für den Einsatz in derartigen Mitteln besonders geeignete synthetische Aniontenside sind die Alkyl- und/oder Alkenylsulfate mit 8 bis 22 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkylbeziehungsweise Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation tragen, zu nennen. Bevorzugt sind die Derivate der Fettalkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigtkettiger Analoga, der sogenannten Oxoalkohole. Die Alkyl- und Alkenylsulfate können in bekannter Weise durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure, und anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden. Derartige Alkyl- und/oder Alkenylsulfate sind in den Mitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer auf Urethan-Basis enthalten, vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% enthalten.

[0021] Zu den einsetzbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören auch die sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, sogenannte Ethersulfate. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 2 bis 30, insbesondere 4 bis 10 Ethylenglykol-Gruppen pro Molekül. Zu den geeigneten Aniontensiden vom Sulfonat-Typ gehören die durch Umsetzung von Fettsäureestern mit Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisation erhältlichen α-Sulfoester, insbesondere die sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die durch formale Verseifung aus diesen hervorgehenden Sulfofettsäuren.

[0022] Als weitere fakultative tensidische Inhaltsstoffe kommen Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuregemischen, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifen geeignet sind. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 Gew.-% bis 100 Gew.-% aus gesättigten C_{12}-C_{18}-Fettsäureseifen und zu bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Vorzugsweise ist Seife in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Insbesondere in flüssigen Mitteln, welche eine erfindungsgemäß verwendete Kombination enthalten, können

jedoch auch höhere Seifenmengen von in der Regel bis zu 20 Gew.-% enthalten sein.

[0023] In einer weiteren Ausführungsform enthält ein Mittel, welches eine erfindungsgemäß zu verwendende Kombination enthält, wasserlöslichen und/ oder wasserunlöslichen Builder, insbesondere ausgewählt aus Alkalialumosilikat, kristallinem Alkalisilikat mit Modul über 1, monomerem Polycarboxylat, polymerem Polycarboxylat und deren Mischungen, insbesondere in Mengen im Bereich von 2,5 Gew.-% bis 60 Gew.-%.

[0024] Ein Mittel, welche eine erfindungsgemäß zu verwendende Kombination enthält, enthält vorzugsweise 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören insbesondere solche aus der Klasse der Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, sowie der polymeren (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättiger Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 und 200000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 bis 100000 auf Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstsanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C_3-C_8-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C_3-C_4-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth-)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C_4-C_8-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C_1-C_4-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleinat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleat zwischen 1:1 1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C_1-C_4-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in dem Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200000, vorzugsweise zwischen 200 und 50000 und insbesondere zwischen 3000 und 10000 auf. Sie können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Polycarbonsäuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

[0025] Derartige organische Buildersubstanzen sind vorzugsweise in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, Mitteln eingesetzt.

[0026] Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Alumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith NaA und gegebenenfalls NaX, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 mm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 mm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm. Geeignete Substitute beziehungsweise

Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO_2 unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis $Na_2O:SiO_2$ von 1:2 bis 1:2,8. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portil® im Handel erhältlich. Solche mit einem molaren Verhältnis $Na_2O:SiO_2$ von 1:1,9 bis 1:2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Sie werden im Rahmen der Herstellung bevorzugt als Feststoff und nicht in Form einer Lösung zugegeben. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $Na_2Si_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$ eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate ($Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$) bevorzugt, wobei β-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. δ-Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 425 428 beschrieben, können in Mitteln, welche eine erfindungsgemäß verwendete Kombination enthalten, eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder der europäischen Patentanmeldung EP 0 294 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform von Wasch- oder Reinigungsmitteln, welche eine erfindungsgemäß verwendete Kombiantion enthalten, eingesetzt. Deren Gehalt an Alkalisilikaten beträgt vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% und insbesondere 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt der Gehalt an Alkalisilikat vorzugsweise I Gew.-% bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, beträgt dann vorzugsweise 4:1 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 1 und insbesondere 1:1 1 bis 2:1.

[0027] Zusätzlich zum genannten anorganischen Builder können weitere wasserlösliche oder wasserunlösliche anorganische Substanzen in den Mitteln, welche eine erfindungsgemäß zu verwendende Kombination enthalten, eingesetzt werden. Geeignet sind in diesem Zusammenhang die Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate und Alkalisulfate sowie deren Gemische. Derartiges zusätzliches anorganisches Material kann in Mengen bis zu 70 Gew.-% vorhanden sein.

[0028] Zusätzlich können die Mittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzyme, Enzymstabilisatoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Aminopolycarbonsäuren, Aminohydroxypolycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren und/oder Aminopolyphosphonsäuren, Farbfixierwirkstoffe, Farbübertragungsinhibitoren, beispielsweise Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylpyrdin-N-oxid, Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, Lösungsmittel, und optische Aufheller, beispielsweise Stilbendisulfonsäurederivate. Vorzugsweise sind in Mitteln, welche eine erfindungsgemäß verwendete Kombination enthalten, bis zu 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% optische Aufheller, insbesondere Verbindungen aus der Klasse der substituierten 4,4'-Bis-(2,4,6-triamino-s-triazinyl)-stilben-2,2'-disulfonsäuren, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle, insbesondere Aminoalkylenphosphonsäuren und deren Salze, bis zu 3 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% Vergrauungsinhibitoren und bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Schauminhibitoren enthalten, wobei sich die genannten Gewichtsanteile jeweils auf gesamtes Mittel beziehen.

[0029] Lösungsmittel, die insbesondere bei flüssigen Mitteln eingesetzt werden, sind neben Wasser vorzugsweise solche, die wassermischbar sind. Zu diesen gehören die niederen Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol, iso-Propanol, und die isomeren Butanole, Glycerin, niedere Glykole, beispielsweise Ethylen- und Propylenglykol, und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. In derartigen flüssigen Mitteln liegen die Bestandteile der erfindungsgemäß verwendeten Kombination in der Regel gelöst oder in suspendierter Form vor.

[0030] Gegebenenfalls anwesende Enzyme werden vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Protease, Amylase, Lipase, Cellulase, Hemicellulase, Oxidase, Peroxidase oder Mischungen aus diesen ausgewählt. In erster Linie kommt aus Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilzen, gewonnene Protease in Frage. Sie kann in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen werden, die zum Beispiel in den deutschen Offenlegungsschriften DE 19 40 488, DE 20 44 161, DE 21 01 803 und DE 21 21 397, den US-amerikanischen Patent-

schriften US 3 623 957 und US 4 264 738, der europäischen Patentanmeldung EP 006 638 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 91/02792 beschrieben sind. Proteasen sind im Handel beispielsweise unter den Namen BLAP®, Savinase®, Esperase®, Maxatase®, Optimase®, Alcalase®, Durazym® oder Maxapem® erhältlich. Die einsetzbare Lipase kann aus Humicola lanuginosa, wie beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 258 068, EP 305 216 und EP 341 947 beschrieben, aus Bacillus-Arten, wie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 91/16422 oder der europäischen Patentanmeldung EP 384 717 beschrieben, aus Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 468 102, EP 385 401, EP 375 102, EP 334 462, EP 331 376, EP 330 641, EP 214 761, EP 218 272 oder EP 204 284 oder der internationalen Patentanmeldung WO 90/10695 beschrieben, aus Fusarium-Arten, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 130 064 beschrieben, aus Rhizopus-Arten, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 117 553 beschrieben, oder aus Aspergillus-Arten, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 167 309 beschrieben, gewonnen werden. Geeignete Lipasen sind beispielsweise unter den Namen Lipolase®, Lipozym®, Lipomax®, Lipex®, Amano®-Lipase, Toyo-Jozo®-Lipase, Meito®-Lipase und Diosynth®-Lipase im Handel erhältlich. Geeignete Amylasen sind beispielsweise unter den Namen Maxamyl®, Termamyl®, Duramyl® und Purafect® OxAm handelsüblich. Die einsetzbare Cellulase kann ein aus Bakterien oder Pilzen gewinnbares Enzym sein, welches ein pH-Optimum vorzugsweise im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich von 6 bis 9,5 aufweist. Derartige Cellulasen sind beispielsweise aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 31 17 250, DE 32 07 825, DE 32 07 847, DE 33 22 950 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 265 832, EP 269 977, EP 270 974, EP 273 125 sowie EP 339 550 und den internationalen Patentanmeldungen WO 95/02675 und WO 97/14804 bekannt und unter den Namen Celluzyme®, Carezyme® und Ecostone® handelsüblich.

[0031] Zu den gegebenenfalls, insbesondere in flüssigen Mitteln vorhandenen üblichen Enzymstabilisatoren gehören Aminoalkohole, beispielsweise Mono-, Di-, Triethanol- und -propanolamin und deren Mischungen, niedere Carbonsäuren, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 376 705 und EP 378 261 bekannt, Borsäure beziehungsweise Alkaliborate, Borsäure-Carbonsäure-Kombinationen, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 451 921 bekannt, Borsäureester, wie beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 93/11215 oder der europäischen Patentanmeldung EP 511 456 bekannt, Boronsäurederivate, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 583 536 bekannt, Calciumsalze, beispielsweise die aus der europäischen Patentschrift EP 28 865 bekannte Ca-Ameisensäure-Kombination, Magnesiumsalze, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 378 262 bekannt, und/oder schwefelhaltige Reduktionsmittel, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 080 748 oder EP 080 223 bekannt.

[0032] Zu den geeigneten Schauminhibitoren gehören langkettige Seifen, insbesondere Behenseife, Fettsäureamide, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse, Organopolysiloxane und deren Gemische, die darüberhinaus mikrofeine, gegebenenfalls silanierte oder anderweitig hydrophobierte Kieselsäure enthalten können. Zum Einsatz in partikelförmigen Mitteln sind derartige Schauminhibitoren vorzugsweise an granulare, wasserlösliche Trägersubstanzen gebunden, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 34 36 194, den europäischen Patentanmeldungen EP 262 588, EP 301 414, EP 309 931 oder der europäischen Patentschrift EP 150 386 beschrieben.

[0033] Eine weitere Ausführungsform eines derartigen Mittels, welches eine erfindungsgemäß zu verwendende Kombination enthält, enthält Bleichmittel auf Persauerstoffbasis, insbesondere in Mengen im Bereich von 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, sowie gegebenenfalls Bleichaktivator, insbesondere in Mengen im Bereich von 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%. Diese in Betracht kommenden Bleichmittel sind die in Waschmitteln in der Regel verwendeten Perverbindungen wie Wasserstoffperoxid, Perborat, das als Tetra- oder Monohydrat vorliegen kann, Percarbonat, Perpyrophosphat und Persilikat, die in der Regel als Alkalisalze, insbesondere als Natriumsalze, vorliegen. Derartige Bleichmittel sind in Waschmitteln, welche eine erfindungsgemäß verwendete Kombination enthalten, vorzugsweise in Mengen bis zu 25 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, vorhanden, wobei insbesondere Percarbonat zum Einsatz kommt. Die fakultativ vorhandene Komponente der Bleichaktivatoren umfaßt die üblicherweise verwendeten N-oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-isononanoylphenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose, sowie kationische Nitrilderivate wie Trimethylammoniumacetonitril-Salze. Die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Perverbindungen bei der Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen beziehungsweise granuliert worden sein, wobei mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylethylendiamin mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, wie es beispielsweise nach dem in der europäischen Patentschrift EP 37 026 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, wie es nach dem in der deutschen Patentschrift DD 255 884 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, und/oder nach den in den internationalen Patentanmeldungen WO 00/50553, WO 00/50556, WO 02/12425, WO 02/12426 oder WO 02/26927 beschriebenen Verfahren in Teilchenform konfektioniertes Trialkylammoniumacetonitril besonders bevorzugt ist. In Waschmitteln sind

derartige Bleichaktivatoren vorzugsweise in Mengen bis zu 8 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

[0034] Möglich ist auch die Verwendung der genannten Kombination zusammen mit einem polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymer aus einer Dicarbonsäure und einem gegebenenfalls polymeren Diol zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien.

[0035] Zu den bekanntlich polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymeren, die zusätzlich zu der erfindungswesentlichen Kombination eingesetzt werden können, gehören Copolyester aus Dicarbonsäuren, beispielsweise Adipinsäure, Phthalsäure oder Terephthalsäure, Diolen, beispielsweise Ethylenglykol oder Propylenglykol, und Polydiolen, beispielsweise Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol. Zu den bevorzugt eingesetzten schmutzablösevermögenden Polyestern gehören solche Verbindungen, die formal durch Veresterung zweier Monomerteile zugänglich sind, wobei das erste Monomer eine Dicarbonsäure HOOC-Ph-COOH und das zweite Monomer ein Diol HO-(CHR^{11}-)$_a$OH, das auch als polymeres Diol H-(O-(CHR$_{11}$-)$_a$)$_b$OH vorliegen kann, ist. Darin bedeutet Ph einen o-, m- oder p-Phenylenrest, der 1 bis 4 Substituenten, ausgewählt aus Alkylresten mit 1 bis 22 C-Atomen, Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen und deren Mischungen, tragen kann, R^{11} Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen und deren Mischungen, a eine Zahl von 2 bis 6 und b eine Zahl von 1 bis 300. Vorzugsweise liegen in den aus diesen erhältlichen Polyestern sowohl Monomerdioleinheiten -O-(CHR$_{11}$-)$_a$O- als auch Polymerdioleinheiten -(O-(CHR^{11}-)$_a$)$_b$O- vor. Das molare Verhältnis von Monomerdioleinheiten zu Polymerdioleinheiten beträgt vorzugsweise 100:1 bis 1:100, insbesondere 10:1 bis 1:10. In den Polymerdioleinheiten liegt der Polymerisationsgrad b vorzugsweise im Bereich von 4 bis 200, insbesondere von 12 bis 140. Das Molekulargewicht beziehungsweise das mittlere Molekulargewicht oder das Maximum der Molekulargewichtsverteilung bevorzugter schmutzablösevermögender Polyester liegt im Bereich von 250 bis 100 000, insbesondere von 500 bis 50 000. Die dem Rest Ph zugrundeliegende Säure wird vorzugsweise aus Terephtalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Trimellithsäure, Mellithsäure, den Isomeren der Sulfophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und Sulfoterephtalsäure sowie deren Gemischen ausgewählt. Sofern deren Säuregruppen nicht Teil der Esterbindungen im Polymer sind, liegen sie vorzugsweise in Salzform, insbesondere als Alkali- oder Ammoniumsalz vor. Unter diesen sind die Natrium- und Kaliumsalze besonders bevorzugt. Gewünschtenfalls können statt des Monomers HOOC-Ph-COOH geringe Anteile, insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% bezogen auf den Anteil an Ph mit der oben gegebenen Bedeutung, anderer Säuren, die mindestens zwei Carboxylgruppen aufweisen, im schmutzablösevermögenden Polyester enthalten sein. Zu diesen gehören beispielsweise Alkylen- und Alkenylendicarbonsäuren wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure. Zu den bevorzugten Diolen HO-(CHR^{11}-)$_a$OH gehören solche, in denen R^{11} Wasserstoff und a eine Zahl von 2 bis 6 ist, und solche, in denen a den Wert 2 aufweist und R^{11} unter Wasserstoff und den Alkylresten mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 3 C-Atomen ausgewählt wird. Unter den letztgenannten Diolen sind solche der Formel HO-CH$_2$-CHR^{11}-OH, in der R^{11} die obengenannte Bedeutung besitzt, besonders bevorzugt. Beispiele für Diolkomponenten sind Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Decandiol, 1,2-Dodecandiol und Neopentylglykol. Besonders bevorzugt unter den polymeren Diolen ist Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse im Bereich von 1000 bis 6000.

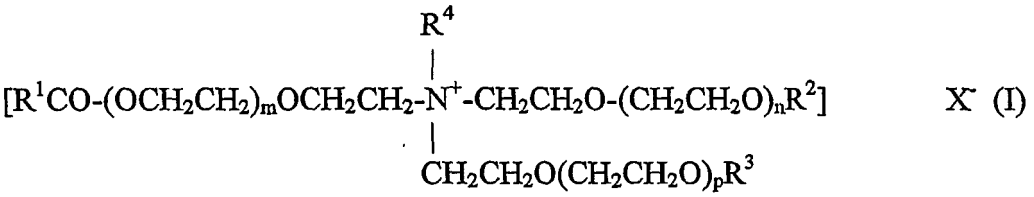
[0036] Gewünschtenfalls können die wie oben beschrieben zusammengestzten Polyester auch endgruppenverschlossen sein, wobei als Endgruppen Alkylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen und Ester von Monocarbonsäuren in Frage kommen. Den über Esterbindungen gebundenen Endgruppen können Alkyl-, Alkenyl- und Arylmonocarbonsäuren mit 5 bis 32 C-Atomen, insbesondere 5 bis 18 C-Atomen, zugrundeliegen. Zu diesen gehören Valeriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Undecensäure, Laurinsäure, Lauroleinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Myristoleinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Petroselinsäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolaidinsäure, Linolensäure, Eläostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Behensäure, Erucasäure, Brassidinsäure, Clupanodonsäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, Benzoesäure, die 1 bis 5 Substituenten mit insgesamt bis zu 25 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen tragen kann, beispielsweise tert.-Butylbenzoesäure. Den Endgruppen können auch Hydroxymonocarbonsäuren mit 5 bis 22 C-Atomen zugrundeliegen, zu denen beispielsweise Hydroxyvaleriansäure, Hydroxycapronsäure, Ricinolsäure, deren Hydrierungsprodukt Hydroxystearinsäure sowie o-, m- und p-Hydroxybenzoesäure gehören. Die Hydroxymonocarbonsäuren können ihrerseits über ihre Hydroxylgruppe und ihre Carboxylgruppe miteinander verbunden sein und damit mehrfach in einer Endgruppe vorliegen. Vorzugsweise liegt die Anzahl der Hydroxymonocarbonsäureeinheiten pro Endgruppe, das heißt ihr Oligomerisierungsgrad, im Bereich von 1 bis 50, insbesondere von 1 bis 10. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, zusammen mit der erfindungswesentlichen Kombination verwendet.

[0037] Die schmutzablösevermögenden Polymere sind vorzugsweise wasserlöslich, wobei unter dem Begriff "wasserlöslich" eine Löslichkeit von mindestens 0,01 g, vorzugsweise mindestens 0,1 g des Polymers pro Liter Wasser bei Raumtemperatur und pH 8 verstanden werden soll. Bevorzugt eingesetzte Polymere weisen unter diesen Bedingungen

jedoch eine Löslichkeit von mindestens 1 g pro Liter, insbesondere mindestens 10 g pro Liter auf.

[0038] Bevorzugte Wäschlienachbehandlungsmittel, die eine erfindungsgemäß zu verwendende Kombination enthalten, weisen als wäscheweichmachenden Wirkstoff ein sogenanntes Esterquat auf, das heißt einen quaternierten Ester aus Carbonsäure und Aminoalkohol. Dabei handelt es sich um bekannte Stoffe, die man nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten kann. In diesem Zusammenhang sei auf die internationale Patentanmeldung WO 91/01295 verwiesen, nach der man Triethanolamin in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Fettsäuren partiell verestert, Luft durchleitet und anschließend mit Dimethylsulfat oder Ethylenoxid quaterniert. Aus der deutschen Patentschrift DE 43 08 794 ist überdies ein Verfahren zur Herstellung fester Esterquats bekannt, bei dem man die Quaternierung von Triethanolaminestern in Gegenwart von geeigneten Dispergatoren, vorzugsweise Fettalkoholen, durchführt. Übersichten zu diesem Thema sind beispielsweise von R.Puchta et al. in Tens.Surf.Det., 30, 186 (1993), M.Brock in Tens.Surf.Det. 30, 394 (1993), R.Lagerman et al. in J.Am.Oil.Chem.Soc., 71, 97 (1994) sowie I.Shapiro in Cosm.Toil. 109, 77 (1994) erschienen.

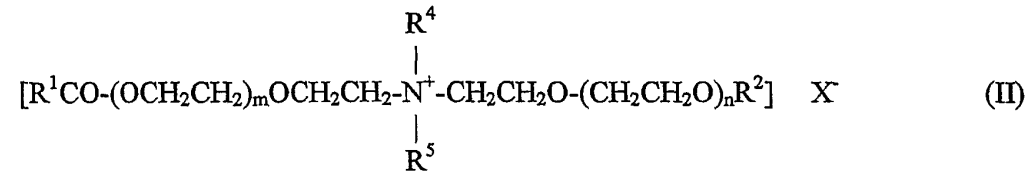
[0039] In den Mitteln bevorzugte Esterquats sind quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze, die der Formel (I) folgen,



(I)

in der R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R^1CO, R^4 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine $(CH_2CH_2O)_qH$-Gruppe, m, n und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, q für Zahlen von 1 bis 12 und X für ein ladungsausgleichendes Anion wie Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Typische Beispiele für Esterquats, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, sind Produkte auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallen. Vorzugsweise werden technische $C_{12/18}$-Kokosfettsäuren und insbesondere teilgehärtete $C_{16/18}$-Talgbeziehungsweise Palmfettsäuren sowie Elaidinsäure-reiche $C_{16/18}$-Fettsäureschnitte eingesetzt. Zur Herstellung der quaternierten Ester können die Fettsäuren und das Triethanolamin in der Regel im molaren Verhältnis von 1,1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Esterquats hat sich ein Einsatzverhältnis von 1,2 : 1 bis 2,2 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1,9 : 1 als besonders vorteilhaft erwiesen. Die bevorzugt eingesetzten Esterquats stellen technische Mischungen von Mono-, Di- und Triestern mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 1,5 bis 1,9 dar und leiten sich von technischer $C_{16/18}$- Talg- bzw. Palmfettsäure (Iodzahl 0 bis 40) ab. Quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (I), in der R^1CO für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^2 für R^1CO, R^3 für Wasserstoff, R^4 für eine Methylgruppe, m, n und p für 0 und X für Methylsulfat steht, haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen.

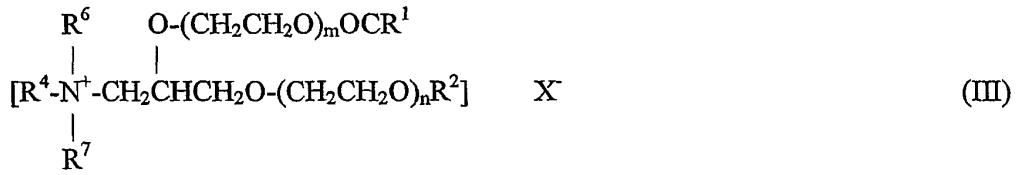
[0040] Neben den quaternierten Carbonsäuretriethanolaminestersalzen kommen als Esterquats auch quaternierte Estersalze von Carbonsäuren mit Diethanolalkylaminen der Formel (II) in Betracht,



(II)

in der R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder R^1CO, R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für ein ladungsausgleichendes Anion wie Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

[0041] Als weitere Gruppe geeigneter Esterquats sind schließlich die quaternierten Estersalze von Carbonsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen der Formel (III) zu nennen,



in der R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder R^1CO, R^4, R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für ein ladungsausgleichendes Anion wie Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

[0042] Hinsichtlich der Auswahl der bevorzugten Fettsäuren und des optimalen Veresterungsgrades gelten die für (I) genannten beispielhaften Angaben sinngemäß auch für die Esterquats der Formeln (II) und (III). Üblicherweise gelangen die Esterquats in Form 50 bis 90 gewichtsprozentiger alkoholischer Lösungen in den Handel, die auch problemlos mit Wasser verdünnt werden können, wobei Ethanol, Propanol und Isopropanol die üblichen alkoholischen Lösungsmittel sind.

[0043] Esterquats werden vorzugsweise in Mengen von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Wäschenachbehandlungsmittel, verwendet. Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäß verwendeten Wäschenachbehandlungsmittel zusätzlich oben aufgeführte Waschmittelinhaltsstoffe enthalten, sofern sie nicht in unzumutbarer Weise negativ mit dem Esterquat wechselwirken. Bevorzugt handelt es sich um ein flüssiges, wasserhaltiges Mittel, das in einfacher Weise durch Mischen der Inhaltsstoffe zugänglich ist.

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

[0045] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel, in das eine erfindungsgemäß zu verwendende Kombination eingearbeitet wird, flüssig und enthält 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 12 Gew.-% bis 22,5 Gew.-% nichtionisches Tensid, 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2,5 Gew.-% bis 8 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 3 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere 4,5 Gew.-% bis 12,5 Gew.-% Seife, 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 4 Gew.-% organischen Builder, insbesondere Polycarboxylat wie Citrat, bis zu 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle, wie Phosphonat, und gegebenenfalls Enzym, Enzymstabilisator, Farb- und/oder Duftstoff sowie Wasser und/oder wassermischbares Lösungsmittel.

[0046] Feste Mittel werden vorzugsweise so hergestellt, daß man ein Teilchen, welches schmutzablösevermögendes Cellulosederivat und hygroskopisches Polymer enthält, mit weiteren in fester Form vorliegenden Waschmittelinhaltsstoffen vermischt. Dabei setzt man zur Herstellung des Teilchens, welches schmutzablösevermögendes Cellulosederivat und hygroskopisches Polymer enthält, vorzugsweise einen Sprühtrocknungsschritt ein. Alternativ ist auch möglich, einen kompaktierenden Compoundierungsschritt zur Herstellung dieses Teilchens und gegebenenfalls auch zur Herstellung des fertigen Mittels einzusetzen.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Kombination aus schmutzablösevermögendem Cellulosederivat, das erhältlich ist durch Alkylierung und Hydroxyalkylierung von Cellulose, und hygroskopischem Polymer, ausgewählt aus Polypeptiden, Hydrogelen, Polyvinylalkohol, den Polyalkylenglykolen, den Homopolymeren der Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure sowie deren Copolymeren, und Mischungen aus diesen, zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien.

2. Verwendung einer Kombination aus schmutzablösevermögendem Cellulosederivat, das erhältlich ist durch Alkylierung und Hydroxyalkylierung von Cellulose, und hygroskopischem Polymer zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien, die bereits bei Anwesenheit des Cellulosederivats und gegebenenfalls des hygroskopischen Polymers gewaschen und/oder nachbehandelt worden waren, bevor sie mit der Anschmutzung versehen wurden.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Textilien aus Baumwolle bestehen oder

Baumwolle enthalten.

4. Verwendung einer Kombination aus schmutzablösevermögendem Cellulosederivat, das erhältlich ist durch Alkylierung und Hydroxyallcylierung von Cellulose, und hygroskopischem Polymer sowie einem polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymer aus einer Dicarbonsäure und einem gegebenenfalls polymeren Diol zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Cellulosederivat mit C_1- bis C_{10}-Gruppen, insbesondere C_1- bis C_3-Gruppen alkyliert ist und zusätzlich C_2- bis C_{10}-Hydroxyalkylgruppen, insbesondere C_2- bis C_3-Hydroxyalkylgruppen, trägt.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** im Cellulosederivat gemittelt 0,5 bis 2,5, insbesondere 1 bis 2 Alkylgruppen und 0,02 bis 0,5, insbesondere 0,05 bis 0,3 Hydroxyalkylgruppen pro Anhydroglykosemonomereinheit enthalten sind.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die mittlere Molmasse des Cellulosederivats im Bereich von 10 000 D bis 150 000 D liegt.

8. Verwendung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die mittlere Molmasse des Cellulosederivats im Bereich von 40 000 D bis 120 000 D, insbesondere von 80 000 D bis 110 000 D liegt.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das hygroskopische Polymer ausgewählt wird aus den Polyacrylsäuren.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** das hygroskopische Polymer ausgewählt wird aus Polyvinylalkohol, den Polyalkylenglykolen und/oder den Homopolymeren der Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure sowie deren Copolymeren und eine mittlere Molmasse im Bereich von 500 000 D bis 700 000 D, insbesondere von 550 000 D bis 650 000 D aufweist.

11. Waschmittel, enthaltend ein schmutzablösevermögendes Cellulosederivat, das erhältlich ist durch Alkylierung und Hydroxyalkylierung von Cellulose, und ein hygroskopisches Polymer, ausgewählt aus Polypeptiden, Hydrogelen, Polyvinylalkohol, den Polyalkylenglykolen, den Homopolymeren der Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure sowie deren Copolymeren, und Mischungen aus diesen.

12. Mittel nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% des schmutzablösevermögenden Cellulosederivats und/oder 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.% bis 2,5 Gew.-% des hygroskopischen Polymers enthält.

13. Verfahren zur Herstellung von festen Mitteln gemäß Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** man ein Teilchen, welches schmutzablösevermögendes Cellulosederivat und hygroskopisches Polymer enthält, mit weiteren in fester Form vorliegenden Waschmittelinhaitsstoffen vermischt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** man zur Herstellung des Teilchens, welches schmutzablösevermögendes Cellulosederivat und hygroskopisches Polymer enthält, einen Sprühtrocknungsschritt einsetzt.

15. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** man zur Herstellung des Teilchens, welches schmutzablösevermögendes Cellulosederivat und hygroskopisches Polymer enthält, einen kompaktierenden Compoundierungsschritt einsetzt.

Claims

1. Use of a combination of soil release-capable cellulose derivative which is obtainable by alkylation and hydroxyalkylation of cellulose, and hygroscopic polymer selected from polypeptides, hydrogels, polyvinyl alcohol, the polyalkylene glycols, the homopolymers of acrylic acid, methacrylic acid, and maleic acid and their copolymers, and mixtures of these, for enhancing the cleaning performance of laundry detergents in the washing of textiles.

2. Use of a combination of soil release-capable cellulose derivative which is obtainable by alkylation and hydroxy-

alkylation of cellulose and hygroscopic polymer, for enhancing the cleaning performance of laundry detergents in the washing of textiles which have already been washed and/or aftertreated in the presence of the cellulose derivative and optionally of the hygroscopic polymer before they have been soiled.

3. Use according to Claim 1 to 2, **characterized in that** the textiles consist of cotton or comprise cotton.

4. Use of a combination of soil release-capable cellulose derivative which is obtainable by alkylation and hydroxyalkylation of cellulose, and hygroscopic polymer and also a polyester-active soil release-capable polymer composed of a dicarboxylic acid and an optionally polymer diol for enhancing the cleaning performance of laundry detergents in the washing of textiles.

5. Use according to one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the cellulose derivative has been alkylated with C_1 to C_{10} groups, in particular C_1 to C_3 groups, and additionally bears C_2 to C_{10} hydroxyalkyl groups, in particular C_2 to C_3 hydroxyalkyl groups.

6. Use according to one of Claims 1 to 5, **characterized in that** the cellulose derivative contains on average from 0.5 to 2.5, in particular from 1 to 2, alkyl groups, and from 0.02 to 0.5, in particular from 0.05 to 0.3, hydroxyalkyl group per anhydroglycose monomer unit.

7. Use according to one of Claims 1 to 6, **characterized in that** the mean molar mass of the cellulose derivative is in the range from 10 000 D to 150 000 D.

8. Use according to Claim 7, **characterized in that** the mean molar mass of the cellulose derivative is in the range from 40 000 D to 120 000 D, in particular from 80 000 D to 110 000 D.

9. Use according to one of Claims 1 to 8, **characterized in that** the hygroscopic polymer is selected from the polyacrylic acids.

10. Use according to one of Claims 1 to 9, **characterized in that** the hygroscopic polymer is selected from polyvinyl alcohol, the polyalkylene glycols and/or the homopolymers of acrylic acid, methacrylic acid, and maleic acid and also their copolymers and has an average molar mass in the range from 500 000 D to 700 000 D, in particular from 550 000 D to 650 000 D.

11. Laundry detergent composition comprising a soil release-capable cellulose derivative which is obtainable by alkylation and hydroxyalkylation of cellulose and a hygroscopic polymer selected from polypeptides, hydrogels, polyvinyl alcohol, the polyalkylene glycols, the homopolymers of acrylic acid, methacrylic acid, and maleic acid, and also copolymers thereof, and mixtures of these.

12. Composition according to Claim 11, **characterized in that** it contains from 0.1% by weight to 5% by weight, in particular from 0.5% by weight to 2.5% by weight, of the soil release-capable cellulose derivative and/or from 0.1% by weight to 5% by weight, in particular from 0.5% by weight to 2.5% by weight, of the hygroscopic polymer.

13. Process for producing solid compositions according to Claim 11 or 12, **characterized in that** a particle which comprises soil release-capable cellulose derivative and hygroscopic polymer is mixed with further laundry detergent ingredients present in solid form.

14. Process according to Claim 13, **characterized in that** the particle which comprises soil release-capable cellulose derivative and hygroscopic polymer is prepared by using a spray-drying step.

15. Process according to Claim 13, **characterized in that** the particle which comprises soil release-capable cellulose derivative and hygroscopic polymer is prepared by using a compacting compounding step.

Revendications

1. Utilisation d'une combinaison d'un dérivé de cellulose à pouvoir de dissolution des salissures, que l'on peut obtenir par alkylation et hydroxyalkylation de cellulose, et d'un polymère hygroscopique choisi parmi les polypeptides, les hydrogels, l'alcool polyvinylique, les polyalkylèneglycols, les homopolymères de l'acide acrylique, de l'acide métha-

crylique et de l'acide maléique ainsi que leurs copolymères, et de leurs mélanges, pour renforcer la puissance de nettoyage des produits détergents dans le lavage des textiles.

2. Utilisation d'une combinaison de dérivé de cellulose à pouvoir de dissolution des salissures, que l'on peut obtenir par alkylation et hydroxyalkylation de cellulose, et d'un polymère hygroscopique, pour renforcer la puissance de nettoyage de détergents dans le lavage des textiles qui ont déjà été lavés et/ou post-traités en présence du dérivé de cellulose et le cas échéant du polymère hygroscopique, avant d'être salis.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** les textiles se composent de coton ou contiennent du coton.

4. Utilisation d'une combinaison de dérivé de cellulose à pouvoir de dissolution des salissures, que l'on peut obtenir par alkylation et hydroxyalkylation de cellulose, et d'un polymère hygroscopique ainsi que d'un polymère à action de polyester et à pouvoir de dissolution des salissures, constitué d'un acide dicarboxylique et d'un diol éventuellement polymère, pour le renforcement de la puissance de nettoyage des produits de lavage dans le lavage des textiles.

5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** le dérivé de cellulose est alkylé avec des groupes en C_1 à C_{10}, en particulier des groupes en C_1 à C_3 et porte en outre des groupes hydroxyalkyle en C_2 à C_{10}, en particulier des groupes hydroxyalkyle en C_2 à C_3.

6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** sont contenus en moyenne, dans le dérivé de cellulose, de 0,5 à 2,5, en particulier de 1 à 2 groupes alkyle, et de 0,02 à 0,5, en particulier de 0,05 à 0,3 groupes hydroxyalkyle par unité monomère anhydroglycose.

7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, carcatérisée en ce que la masse molaire moyenne du dérivé de cellulose se situe dans un intervalle de 10 000 D à 150 000 D.

8. Utilisation selon la revendication 7, **caractérisée en ce que** la masse molaire moyenne du dérivé de cellulose se situe dans un intervalle de 40 000 D à 120 000 D, en particulier de 80 000 D à 110 000 D.

9. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisée en ce que** le polymère hygroscopique est choisi parmi les acides polyacryliques.

10. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisée en ce que** le polymère hygroscopique est choisi parmi l'alcool polyvinylique, les polyalkylèneglycols et/ou les homopolymères de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique et de l'acide maléique ainsi que leurs copolymères et présente une masse molaire moyenne allant de 500 000 D à 700 000 D, en particulier de 550 000 D à 650 000 D.

11. Produit de lavage contenant un dérivé de cellulose à pouvoir de dissolution des salissures, que l'on peut obtenir par alkylation et hydroxyalkylation de cellulose, et un polymère hygroscopique choisi parmi les polypeptides, les hydrogels, l'alcool polyvinylique, les polyalkylèneglycols, les homopolymères de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique et de l'acide maléique ainsi que leurs copolymères, et leurs mélanges.

12. Produit selon la revendication 11, **caractérisé en ce qu'**il contient de 0,1 % en poids à 5 % en poids, en particulier de 0,5 % en poids à 2,5 % en poids du dérivé de cellulose à pouvoir de dissolution des salissures et/ou de 0,1 % en poids à 5 % en poids, en particulier de 0,5 % en poids à 2,5 % en poids de polymère hygroscopique.

13. Procédé de fabrication de produits solides selon la revendication 11 ou 12, **caractérisé en ce qu'**on mélange une particule qui contient un dérivé de cellulose à pouvoir de dissolution des salissures et un polymère hygroscopique, avec d'autres constituants de produits de lavage présents sous forme solide.

14. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que**, pour la fabrication de la particule qui contient le dérivé de cellulose à pouvoir de dissolution des salissures et le polymère hygroscopique, on utilise une étape de séchage par pulvérisation.

15. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que**, pour la fabrication de la particule qui contient le dérivé de cellulose à pouvoir de dissolution des salissures et le polymère hygroscopique, on utilise une étape de combinaison avec compactage.