



(11) **EP 1 972 683 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
24.09.2008 Patentblatt 2008/39

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

(21) Anmeldenummer: **08004263.3**

(22) Anmeldetag: **07.03.2008**

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

(30) Priorität: **15.03.2007 DE 102007013141**

(71) Anmelder: **Cognis IP Management GmbH
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **Kischkel, Ditmar
40789 Monheim (DE)**
• **Weuthen, Manfred
40764 Langenfeld (DE)**
• **Albers, Thomas
40597 Düsseldorf (DE)**

(54) **Amphotere Polymere als Soil Release Additive in Waschmitteln**

(57) Es werden ampholytische wasserlösliche Polymere beschrieben, die sich als Soil-release Additive in festen und flüssigen Waschmitteln verwenden lassen. Die Polymere sind besonders geeignet, um Baumwolle und/oder Baumwolle/Synthetik-Mischgewebe vor öl-

und/oder fetthaltige Anschmutzungen zu schützen. Weiterhin werden feste wie flüssige Waschmittel beschrieben, die solche Polymere als Soil-Release Additive enthalten.

EP 1 972 683 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Anmeldung betrifft Additive für Waschmittel, wobei diese Additive die Schmutzablösung von den Fasern oder den Oberflächen verbessert und/oder eine Wiederanschmutzung verhindert oder verringert sowie Waschmittel, die solche Polymere enthalten.

[0002] Waschmittel enthalten neben den für den Waschprozess unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschlfsstoffe zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Farbübertragungsinhibitoren umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welche der Wäschefaser schmutzabstoßende Eigenschaften verleihen und die, falls während des Waschvorgangs anwesend, das Schmutzablösevermögen der übrigen Waschmittelbestandteile unterstützen. Dabei werden diese Polymere durch einen ersten Waschprozess auf die Faser aufgebracht und erleichtern dann im folgenden Waschprozess durch eine Verminderte Anhaftung des Schmutzes den Waschprozess. Sofern dann immer mit dem Polymer gewaschen wird bleibt der Effekt auch erhalten. 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.

Dem Stand der Technik sind bereits eine Vielzahl von chemischen Verbindungen zu entnehmen, die als Soil-release Additive geeignet sind. So beschreibt beispielsweise die EP 253 567 Soil-release- Polymere mit einer Molmasse von 900 bis 9000 aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxidterephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 300 bis 3000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat 0,6 bis 0,95 beträgt. Aus der DE 101 52 308 A1 sind Polymerisate aus Polyisocyanaten mit polymeren Polyolen als Soil-release Additive für Baumwollfasern bekannt.

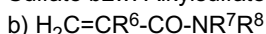
[0003] Allen Polymeren des Standes der Technik ist ein recht spezifisches und sehr enges Wirkungsspektrum zueigen, d.h. sie wirken entweder nur an bestimmten Geweben oder nur gegenüber bestimmten Anschmutzungen. Es besteht daher ein kontinuierlicher Bedarf an neuen Soil-release Additiven, mit möglichst breitem Wirkungsspektrum. Ein besondere Bedarf wird bei öl- und/oder fetthaltigen Anschmutzungen, z.B. Motorenöl gesehen, und das insbesondere bei Anschmutzungen auf Mischgeweben (Baumwolle / Synthetik) oder auf reiner Baumwolle, da derartige Verschmutzungen sich nur schwer durch Waschmittel entfernen lassen.

[0004] Es wurde gefunden, das bestimmte amphotere, wasserlösliche Terpolymere die Aufgabe lösen können.

[0005] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung betrifft daher die Verwendung von bei 20 °C wasserlöslichen Polymeren, enthaltend mindestens jeweils ein polymerisiertes Monomer



wobei R^1 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht, R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen und R^3 , R^4 , R^5 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen Phenylrest bedeuten, und X^- für ein Anion aus der Gruppe der Halogene, Sulfate bzw. Alkylsulfate oder Hydroxid, Phosphat, Acetat, Formiat oder Ammonium steht, und



wobei R^6 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht und R^7 und R^8 , jeweils unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen C3-C6 Cycloalkylrest steht, mit der Maßgabe, dass R^7 und R^8 nicht gleichzeitig für eine Wasserstoffatom stehen, und

c) Acryl- und/oder Methacrylsäure und / oder

d) weitere Monomere aus der Gruppe der C3-C6 einfach ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, sowie deren Halbester, und Salze, oder $H_2C=CR-CO-NH-CR'R''R'''-SO_3H$ und deren Salze, insbesondere die Alkalimetall- und Ammoniumsalze, wobei R , R' , R'' und R''' unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder einen Alkyl(en)rest mit 1 bis 4 C-Atomen steht,

mit der Maßgabe, dass in dem Polymer das Monomere c) in Mengen von höchstens 25 Gew.-% bezogen auf das Polymer enthalten sind, als Soil-release Additive für Waschmittel.

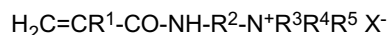
[0006] Die Polymere entsprechend der obigen Beschreibung sind Gegenstand der früheren europäischen Anmeldung Nr. 06019028.7 der Anmelderin. In dieser Anmeldung wird zwar auch eine Verwendung der Polymere zur Verhinderung der Wiederanschmutzung beschrieben, allerdings nur in Bezug auf harte Oberflächen, also z.B. in Geschirrspülmitteln. Dies nimmt aber die jetzt beanspruchte spezifische Verwendung für Waschmittel nicht vorweg.

Es sind für die erfindungsgemäße Verwendung solche Polymere gemäß der obigen Beschreibung bevorzugt, deren Gewichtsanteil an Monomeren c) weniger als 15 Gew.-% und insbesondere gleich oder weniger als 10 Gew.-% beträgt. Ein bevorzugter Gewichtsanteil für das Monomere c) liegt bei 5 bis 25, vorzugsweise 5 bis 15 und insbesondere von 5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymeren enthalten als polymerisierte Monomeren mindestens drei voneinander unterschiedliche Monomeren a) bis

d). Dabei sind alle Polymeren umfasst, die entweder die Monomerbausteine a), b) und c), oder a), b) und d) oder a), b), c) und d) nebeneinander enthalten. Es ist auch im Sinne der vorliegenden Erfindung möglich, Mischungen aus den aufgeführten Polymeren einzusetzen.

5 Monomer-Komponente a)

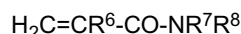
[0007] Die Monomeren dieses Typs folgen der allgemeinen Formel



10 wobei R^1 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht, R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen und R^3 , R^4 , R^5 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen Phenylrest bedeuten, und X für ein Anion aus der Gruppe der Halogene, Sulfate bzw. Alkylsulfate, für Hydroxid, Phosphat, Acetat, Formiat oder Ammonium steht. Besonders bevorzugt werden solche Monomeren des Typs a), bei denen R^1 für einen Methylrest steht, R^2 für eine Gruppe $CH_2-CH_2-CH_2$ steht, und die Reste R^3 , R^4 und R^5 jeweils einen Methylrest darstellen. X^- steht für ein geeignetes Gegenion wie z.B. Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Hydrogensulfat, Phosphat, Formiat oder Acetat, vorzugsweise Chlorid. Diese sind dem Fachmann unter dem Namen 3-Trimethylammoniumpropylmethacrylamidchlorid (MAPTAC) bekannt.

20 Monomer-Komponente b)

[0008] Der zweite, zwingend in den erfindungsgemäßen Polymeren enthaltene Monomerbaustein ist eine stickstoffhaltige ethylenisch ungesättigte Verbindung der folgenden allgemeinen Formel:



25 wobei R^6 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht und R^7 und R^8 , jeweils unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen C3-C6 Cycloalkylrest steht, mit der Maßgabe, dass R^7 und R^8 nicht gleichzeitig für ein Wasserstoffatom stehen. Es handelt sich also um Alkylacrylamide. 30 Besonders bevorzugt ist das N-Isopropylacrylamid, auch unter der Abkürzung NIPAM bekannt.

Monomer-Komponente c)

35 **[0009]** Als dritte Komponente c) sind ethylenisch ungesättigte Säuren und deren Salze, wie Acryl- oder Methacrylsäure geeignet. Acrylsäure (AA) ist hierbei das besonders bevorzugte Monomer. Besonders geeignete Salze stellen deren Alkalimetall- und Ammoniumsalze dar.

Monomer-Komponente d)

40 **[0010]** Weitere Monomere können zusätzlich oder anstatt der Komponente c) in den erfindungsgemäßen Polymeren als Bausteine enthalten sein. Sie sind ausgewählt aus der Gruppe der C3-C6 einfach ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, sowie deren Halbestern, und Salzen oder $H_2C=CR-CO-NH-CR'R''R'''-SO_3H$ und deren Salzen, insbesondere den Alkalimetall- und Ammoniumsalzen, wobei R , R' , R'' und R''' unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder einen Alkyl(en)rest mit 1 bis 4 45 C-Atomen steht. Besonders bevorzugt ist dabei als Monomerbaustein vom Typ d) das Molekül mit der allgemeinen Formel $H_2C=CR-CO-NH-CR'R''R'''-SO_3H$, wobei insbesondere ein Derivat, die 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS) hervorzuheben ist.

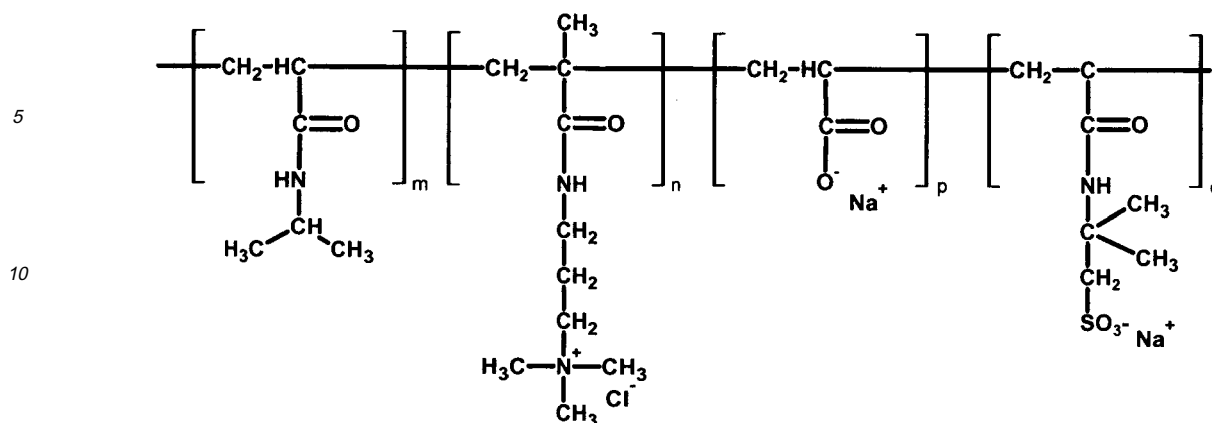
[0011] Es können noch weitere Monomerbausteine neben den oben bezeichneten a) bis d) in den erfindungsgemäßen Polymeren enthalten sein, wobei hier insbesondere stickstoffhaltige Monomere bevorzugt sind. Beispiele sind Dimethyldiallylammoniumchlorid (DADMAC), 2-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat (DMAE(M)A), 2-Diethylaminoethyl(meth)acrylat 3-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid (DMAP(M)A), 3-Dimethylamino-2,2-dimethylpropyl acrylamid (DMADMPA), sowie die daraus gegebenenfalls jeweils durch Protonierung oder Quaternierung hervorgehenden Derivate, insbesondere 2-Trimethylammoniummethyl(meth)acrylatchlorid und 3-Diethylmethylammoniumpropylacrylamidchlorid. Die 50 erfindungsgemäßen Polymeren sind wasserlöslich, d.h. dass mindestens 0,1 g des Polymers in 100 ml Wasser bei 20 °C löslich sind. Die Polymeren sind ampholytisch, d.h. dass die Polymere sowohl saure als auch basische hydrophile Gruppen besitzen und sich je nach Bedingung sauer oder basisch verhalten. Die erfindungsgemäßen Polymere weisen vorzugsweise ein mittleres Molekulargewicht (weight average molecular weight, M_w), gemessen mittels wässriger Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Lichtstreuungsdetektion (SEC-MALLS), im Bereich von 10.000 bis 500.000 Da 55

auf. Vorzugsweise liegt die Molmasse der Polymeren zwischen 50.000 und 350.000 Da und insbesondere zwischen 100.000 und 250.000 Da. Ein besonders bevorzugter Bereich kann zwischen 110.000 und 140.000 Da liegen. Die verschiedenen Monomer-Bausteine a) bis d) kommen vorzugsweise in bestimmten ausgewählten Mengenverhältnissen nebeneinander vor. Bevorzugt sind jeweils solche Polymeren, die die Komponente b) im Überschuss (sowohl bezogen auf Mol als auch auf Gewicht der Komponenten) zu den Komponenten a) und c) enthalten. Bevorzugt sind hier Polymere, in denen das Molverhältnis zwischen den Monomeren a), b) und c) im Bereich von 1 : 10 : 1 bis 5 : 10 : 5 und vorzugsweise im Bereich von 4 : 10 : 1 bis 4 : 10 : 3 und insbesondere im Bereich von 3 : 8 : 2 bis 3 : 8 : 1 liegt. Besonders bevorzugt sind insbesondere solche Polymere, bei denen das Molverhältnis zwischen den Komponenten a) und b) 1 : 10 bis 1 : 1 und insbesondere bei 1 : 5 bis 1 : 1 liegt. Bezogen auf Mol-% der jeweiligen Monomere sind vorzugsweise 20 bis 30 % an Monomer a), 50 bis 70 % an Monomer b) und 10 bis 20 % an Monomer c) enthalten. Sofern statt der Komponente c) der Monomerbaustein vom Typ d) enthalten ist, gelten die gleichen Verhältnisse analog. Besonders bevorzugt können aber solche Polymeren sein, die sowohl Monomeren des Typs c) als auch vom Typ d) nebeneinander enthalten. Vorzugsweise liegen die Monomerbausteine c) und d) dann im molaren Verhältnis von 2 : 1 bis 1 : 2, besonders bevorzugt aber im Verhältnis 1 : 1 nebeneinander vor. Besonders bevorzugte Polymere mit vier unterschiedlichen Monomerbausteinen weisen dabei molare Verhältnisse a) : b) : c) : d) von 2 : 4 : 1 : 1 bis 1 : 10 : 1 : 1 auf. Ein besonders bevorzugtes Verhältnis liegt bei 3 : 8 : 1 : 1. Bevorzugte Polymere sind insbesondere solche, bei denen das Monomer a) ausgewählt ist aus solchen Verbindungen der allgemeinen Formel in der R¹ für eine Methylgruppe, R² für einen Alkylrest mit 3 C-Atomen, R³, R⁴ und R⁵ jeweils für Methylreste und X für Chlorid stehen, das Monomer b) ausgewählt ist aus solchen Verbindungen der allgemeinen Formel in der R⁶ und R⁷ für ein Wasserstoffatom und R⁸ für einen Isopropylrest stehen und Monomer c) Acrylsäure ist. Weiterhin bevorzugt sind Polymere bei denen das Monomer a) ausgewählt ist aus solchen Verbindungen der allgemeinen Formel in der R¹ für eine Methylgruppe, R² für einen Alkylrest mit 3 C-Atomen, R³, R⁴ und R⁵ jeweils für Methylreste und X für Chlorid stehen, das Monomer b) ausgewählt ist aus solchen Verbindungen der allgemeinen Formel in der R⁶ und R⁷ für ein Wasserstoffatom und R⁸ für einen Isopropylrest stehen und Monomer c) für H₂C=CR-CO-NH-CR'R''-SO₃H und deren Salze steht, insbesondere die Alkalimetall- und Ammoniumsalze, wobei R, R', R'' und R''' unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder einen Alkyl(en)rest mit 1 bis 4 C-Atomen steht, ist.

[0012] Solche erfindungsgemäß zu verwendenden Polymere können durch Polymerisationsverfahren hergestellt werden, die dem Fachmann bekannt sind. Sie können beispielsweise durch Lösungspolymerisation oder Massepolymerisation hergestellt werden. Vorzugsweise werden sie durch Lösungspolymerisation hergestellt also einer Polymerisation von Monomeren in Lösungsmitteln und/oder Wasser, in denen sowohl die Monomeren als auch die aus ihnen resultierenden Polymeren löslich sind. Ferner kann die Polymerisation unter Vorlegen der gesamten Monomermenge oder unter Monomerenzulauf, batchweise, semikontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen. Vorzugsweise wird die Polymerisation als Batchpolymerisation mit oder ohne Monomerenzulauf durchgeführt.

[0013] Ein besonders bevorzugt Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines bei 20 °C wasserlösliches Polymer, enthaltend mindestens drei unterschiedliche Monomeren a), b), c) und/oder d), wobei gilt, dass die Monomeren a) und b) zwingend im molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 10 enthalten sein müssen und zusätzlich die Monomeren c) und/oder d) enthalten sind, wobei als Monomeres a) das 3-Trimethylammoniumpropylmethacrylamidchlorid (MAPTAC), als Monomeres b) das N-Isopropylacrylamid (NIPAM), als Monomeres c) Acrylsäure (AA) und/oder Methacrylsäure (MA), als Monomeres d) 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (AMPS) ausgewählt sind, mit der Maßgabe, dass in dem wasserlöslichen Polymer das Monomer c) in Mengen von höchstens 25 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des wasserlöslichen Polymers enthalten ist. Es sind solche Polymere gemäß der obigen Beschreibung bevorzugt, deren Gewichtsanteil an Monomeren c) weniger als 15 Gew.-% und insbesondere gleich oder weniger als 10 Gew.-% beträgt. Ein bevorzugter Gewichtsbereich für das Monomer c) liegt bei 5 bis 25, vorzugsweise 5 bis 15 und insbesondere von 5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers als Soil-release Additiv in Waschmitteln.

[0014] Diese Polymeren können auch durch das folgende Formelschema beschrieben werden:



[0015] Die Indices m, n, p und q geben die Anzahl der Monomerbausteine NIPAM, MAPTAC, AA und AMPS im Polymermolekül wieder. Allerdings ist die Reihenfolge der Bausteine bei den erfindungsgemäßen Polymeren generell nicht zwingend vorgegeben, vielmehr sind alle Abfolgen der einzelnen Bausteine, seien es nun Blöcke der einzelnen Monomere oder deren rein statistische Abfolge im Molekül umfasst. Bei diesem vorab definierten Polymer-Typ sind diejenigen Derivate besonders bevorzugt, welche die Monomeren MAPTAC, NIPAM und AMPS in Gewichtsverhältnissen von 25 bis 50 % MAPTAC, 40 bis 75 % NIPAM und 1 bis 15 % AMPS polymerisiert enthalten, mit der Maßgabe, dass die Summe der prozentualen Anteile 100 ergibt. Ein unabhängig davon ebenfalls bevorzugt verwendetes Polymer ist eines, welches die Monomeren MAPTAC, NIPAM und AA im Gewichtsverhältnissen von 25 bis 50 % MAPTAC, 40 bis 75 % NIPAM und 1 bis 15 % AA polymerisiert enthält mit der Maßgabe, dass die Summe der prozentualen Anteile 100 ergibt. Schließlich ist unabhängig davon ebenfalls bevorzugt ein bei 20 °C wasserlösliches Polymer, dass es die Monomeren MAPTAC, NIPAM, AA und AMPAS im Gewichtsverhältnis von 25 bis 45 % MAPTAC, 40 bis 70 % NIPAM, 1 bis 15 % AA und 1 bis 15 % AMPS enthält, mit der Maßgabe, dass die Summe der prozentualen Anteile 100 ergibt. Auch für diese Polymeren gelten die oben beschriebenen bevorzugten molaren Verhältnisse wie auch die bevorzugten Gewichtsverhältnisse der Monomeren innerhalb der Polymeren, d.h. also, dass das Molverhältnis zwischen den Monomeren a), b) und c) oder d) im Bereich von 1 : 10 : 1 bis 5 : 10 : 5 und vorzugsweise im Bereich von 4 : 10 : 1 bis 4 : 10 : 3 und insbesondere im Bereich von 3 : 8 : 2 bis 3 : 8 : 1 liegt. Ein besonders bevorzugtes Polymer enthält die Monomeren a), b), c) und d) im molaren Verhältnis von 3 : 8 : 1 : 1. Das Gewichtsverhältnis bezogen auf das Polymere beträgt 20 bis 30 Gew.-% an Monomer a), 50 bis 70 Gew.-% an Monomer b) und 10 bis 20 Gew.-% an Monomeren c) und / oder d) mit der Maßgabe, dass die Summe der Anteile 100 ergibt. Die Monomeren c) und d), sofern sie nebeneinander im Polymeren vorliegen, finden sich vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von 1:1. Das mittlere Molgewicht der ausgewählten Polymeren liegt, wie oben ausführlich beschreiben, vorzugsweise im Bereich von 10.000 bis 500.000.

[0016] Die Polymere gemäß der obigen Beschreibung werden als Additive an sich bekannten Waschmitteln - die fest oder flüssig sein können - zugesetzt. Dabei sind Mengen zwischen 0,01 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 10 Gew.-% besonders bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt ist der Bereich von 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 1,5 Gew.-%.

[0017] Die Waschmittel können neben den Polymeren noch weitere, für Waschmittel an sich übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Tenside (anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside), Builder, sonstige Komplexmierungsmittel, Enzyme, Bleichmittel und Bleichaktivatoren oder Bleichbooster, Gerüststoffe, Parfüm- und Farbstoffe, Schaumaktivatoren oder Schauminhibitoren, nichtwässrige Lösungsmittel, Desinfektionsmittel, optische Aufheller, Farbtransferinhibitoren usw..

[0018] Als Tenside sind insbesondere anionische und nichtionische Tenside von Bedeutung. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, alpha-ethylestersulfonate, Sulfosäuren, Alkylsulfate, Glycerinethersulfate, Fettsäureethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)-sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

[0019] Dabei sind vorzugsweise Alkyl- und/oder Alkenylethersulfate ausgewählt. Alkyl- und/oder Alkenylethersulfate, die als Komponente (b) in Betracht kommen, stellen bekannte und großtechnisch erhältliche Sulfatierungsprodukte von linearen Fettalkoholen oder teilweise verzweigten Oxoalkoholen dar. Sie folgen dabei vorzugsweise der Formel (Ia),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für Alkali und/oder Erdalkali, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Ethersulfate der genannten Art werden großtechnisch durch Sulfatierung und anschließende Neutralisation der entsprechenden Alkoholpolyglykoether hergestellt. Typische Beispiele sind die Sulfate auf Basis von Anlagerungsprodukten von 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Iso-stearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behe-nylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen in Form der Natrium-, Kalium- oder Magnesiumsalze.

[0020] Eine weitere Klasse bevorzugt ausgewählter anionischer Tenside stellen die Alkylbenzolsulfonate (ABS) dar. Diese folgen vorzugsweise der Formel (Ib)



in der R' für einen verzweigten, vorzugsweise jedoch linearen Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, Ph für einen Phenylrest und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Vorzugsweise werden Dodecylbenzol-sulfonate, Tetradecylbenzolsulfonate, Hexadecylbenzolsulfonate sowie deren technische Gemische in Form der Natriumsalze eingesetzt.

[0021] Neben den bevorzugt eingesetzten Alkyl- und/oder Alkenylethersulfaten bzw. ABS können auch zusätzlich oder stattdessen Seifen, vorzugsweise Natrium- und Kaliumseifen als Aniontenside in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein. Es sind auch die Ethanolaminsalze geeignet. Dabei sind Mengen zwischen 1 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 30 Gew.-%, vorzugsweise bis 15 Gew.-% (jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Waschmittel) bevorzugt. Vorzugsweise werden die Kalium- bzw. besonders bevorzugt die Natriumseifen von C 12 - C 18-Fettsäuren verwendet.

[0022] Weiterhin ist die Mitverwendung von nichtionischen Tensiden möglich und bevorzugt. Ein besonders bevorzugter Typ nichtionische Tenside stellen solche aus der Klasse der Alkyl(oligo)glycoside, der Fettalkohole und/oder der alkoxylierten, vorzugsweise ethoxylierte Fettalkohole dar.

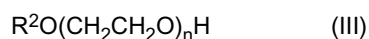
Alkyl- und Alkenyloligoglykoside stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (II) folgen,



in der R¹ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (II) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muss und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R¹ kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyl(oligo)glucoside der Kettenlänge C₈-C₁₀ (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C₈-C₁₈-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C₁₂-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C_{9/11}-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R¹ kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

[0023] Alkoholethoxylate werden herstellungsbedingt als Fettalkohol- oder Oxoalkoholethoxylate bezeichnet und fol-

gen vorzugsweise der Formel (III),



in der R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 1 bis 50 steht, wobei der Bereich von 3 bis 30 und insbesondere von 3 bis 12 besonders bevorzugt sein kann. Typische Beispiele sind die Addukte von durchschnittlich 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 und insbesondere 10 bis 25 Mol an z.B. Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind auch Addukte von 10 bis 40 Mol Ethylenoxid an technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol.

[0024] Als oberflächenaktive Stoffe können neben den oben beschriebenen Substanzen auch alle weiteren dem Fachmann bekannten nichtionische, anionische, kationische und/oder amphotere enthalten sein. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucuronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxyde. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologverteilung aufweisen.

[0025] Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen.

[0026] Vorzugsweise werden solche Mittel eingesetzt, die nichtionische Tenside in Mengen von 1 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 20 Gew.-% enthalten. Eine weitere zusätzliche Komponente kann vorteilhafterweise Seife sein, wobei diese dann vorteilhafterweise in Mengen von 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 38 Gew.-% und insbesondere von 12 bis 38 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Mittel enthalten sein kann. Es kann weiterhin vorteilhaft sein, dass die Mittel gem. der obigen Beschreibung frei von kationischen Tensiden und insbesondere frei von kationischen Textilweichmachern sind.

Mit besonderem Vorteil werden dabei solche Mittel ausgewählt, die ein Tensidgemisch bestehend aus Anionentensiden (andere als Seifen), Alkyl(oligo)glycosiden und Fettalkoholalkoxylaten im bevorzugten Gewichtsverhältnis von 1 : 1 : 4 bis 1 : 1 : 2 enthalten. Wenn Seife enthalten ist, dann in einem Verhältnis von vorzugsweise 4 : 1 in Bezug auf die ebenfalls anwesenden anderen anionischen Tenside. Des weiteren gilt, dass Tensidgemische bevorzugt sind, die Anionen- und/oder Nichtionentensiden in Mengen von insgesamt 50 bis 90 Gew.-% enthalten.

[0027] Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein geht die Anmelderin bezüglich des Wirkprinzips der Soil-release Additive davon aus, dass die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymere während des Waschens der Textilien aus den Waschmitteln zunächst in die wässrige Waschflotte übergehen und von dort dann auf die Fasern übertragen werden und auf der Oberfläche der Fasern sich ein dünner Polymerfilm ausbildet, der dann, nach Trocknung des Waschgutes dort verbleibt und eine weitere Anschmutzung verhindert oder verringert, insbesondere dann wenn bei jedem weiteren Waschvorgang wiederum ein polymer-haltiges Waschmittel zum Einsatz kommt.

[0028] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher auf ein Verfahren zur temporären (also nicht zu einer permanenten Ausrüstung, wie sie bei der Textilherstellung und Veredelung eingesetzt wird) Ausrüstung von Textilien mit einem Soil-release Additive gerichtet, wobei in einem ersten Schritt das Textil in einer wässrigen Lauge mit einem Mittel, enthaltend Polymere gemäß obiger Beschreibung, sowie ggf. Tenside und weitere Inhaltsstoffe in Kontakt gebracht wird, wobei zum zweiten die wässrige Lauge zusammen mit dem Textil auf eine Temperatur von mindestens 30 °C erwärmt wird, und anschließend das Textil getrocknet wird, wobei optional das Textil vor der Trocknung mit klarem Wasser in Kontakt gebracht werden kann. Das Verfahren wird vorzugsweise in Waschmaschinen, vorzugsweise solchen für den privaten Gebrauch, also Haushaltswaschmaschinen durchgeführt. Dabei können alle üblichen Fasermaterialien, wie sie für Wäsche benutzt werden mit den Polymeren der Erfindung behandelt werden. Bevorzugt sind Textilien aus Baumwolle, insbesondere aus reiner Baumwolle, Baumwolle/Synthetik-Mischgeweben oder reine Synthetik-Geweben, wobei Textilien aus Baumwolle und/oder Baumwolle/Synthetik-Mischgeweben besonders bevorzugt sind. Als synthetische Fasern sind insbesondere solche aus Polyester bevorzugt.

Eine besonders vorteilhafte Wirkung zeigen die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymere bei der Verhinderung der Wiederanschmutzung mit öl- und/oder fetthaltigem Schmutz, z.B. Motorenöle oder ähnlichen Anschmutzungen.

[0029] Besonders bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymeren in Waschmitteln, die flüssig wie

auch fest sein können. Als Waschmittel werden dabei insbesondere solche Mittel verstanden, die zur Wäsche von Textilien und vorzugsweise von Wäschestücken, vorzugsweise von Haushaltswäschen eingesetzt werden.

[0030] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ein flüssiges Waschmittel, enthaltend a) 0,05 bis 10 Gew.-%, und vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-% eines Polymers gemäß der obigen Beschreibung sowie b) 5 bis 45 Gew.-% an Tensiden und c) mindestens 16 Gew.-% Wasser, sowie optional d) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe. Solche Mittel werden, allerdings unter Zusatz eines spezifischen Farbtransferinhibitors in der EP 1 645 619 A1 beschrieben. Die Mitverwendung spezifischer Soil-release Polymere im Sinne der vorliegenden technischen Lehre ist dem Dokument nicht zu entnehmen. Die Mitverwendung von Polydiallyldimethylammoniumchloriden bzw. deren Derivat kann aber für die Mittel (feste wie flüssige) der vorliegenden Erfindung ausgeschlossen sein.

[0031] Die Tensidkomponente b) ist dabei vorzugsweise aus den oben beschriebenen Typen zusammengesetzt. Die Flüssigwaschmittel können neben den genannten Tensiden noch weitere typische Inhaltsstoffe, wie beispielsweise Lösungsmittel, Hydrotrope, Bleichmittel, Builder, Viskositätsregulatoren, Enzyme, Enzymstabilisatoren, optische Aufheller, andere Soil-Repellents als die erfindungsgemäßen Polymeren (bevorzugt ist es aber, dass nur die erfindungsgemäßen Polymeren für diesen Verwendungszweck enthalten sind), Schauminhibitoren, anorganische Salze sowie Duft- und Farbstoffe aufweisen, unter der Voraussetzung, dass diese im wässrigen Milieu hinreichend lagerstabil sind. Als organische Lösungsmittel kommen beispielsweise mono- und/oder polyfunktionelle Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in Frage. Bevorzugte Alkohole sind Ethanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie deren Gemische. Die Mittel enthalten vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% Ethanol oder ein beliebiges Gemisch aus Ethanol und 1,2-Propandiol oder insbesondere aus Ethanol und Glycerin. Ebenso ist es möglich, dass die Zubereitungen entweder zusätzlich zu den mono- und/oder polyfunktionellen Alkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder allein Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2000, vorzugsweise bis 600 in Mengen von 2 bis 17 Gew.-% enthalten. Als Hydrotrope können beispielsweise Toluolsulfonat, Xylolsulfonat, Cumolsulfonat oder deren Mischungen eingesetzt werden.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser Wasserstoffperoxid liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat und das Natriumperborat-Monohydrat eine besondere Bedeutung. Weitere Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Citratperhydrate sowie Salze der Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxyphthalate oder Diperoxycododecandisäure. Sie werden üblicherweise in Mengen von 8 bis 25 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt ist der Einsatz von Natriumperborat-Monohydrat in Mengen von 10 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%. Durch seine Fähigkeit, unter Ausbildung des Tetrahydrats freies Wasser binden zu können, trägt es zur Erhöhung der Stabilität des Mittels bei. Vorzugsweise sind die Zubereitungen jedoch frei von derartigen Bleichmitteln.

Geeignete Builder sind Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Citronensäure sowie anorganische Phosphonsäuren, wie z.B. die neutral reagierenden Natriumsalze von 1-Hydroxyethan-1,1,-diphosphonat, die in Mengen von 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-% zugegen sein können. Als Viskositätsregulatoren können beispielsweise gehärtetes Rizinusöl, Salze von langkettigen Fettsäuren, die vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titanstearate oder die Natrium- und/oder Kaliumsalze der Behensäure, sowie weitere polymere Verbindungen eingesetzt werden. Zu den letzteren gehören bevorzugt Polyvinylpyrrolidon, Urethane und die Salze polymerer Polycarboxylate, beispielsweise homopolymerer oder copolymerer Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise zwischen 50000 bis 120000, bezogen auf die freie Säure. Insbesondere sind auch wasserlösliche Polyacrylate geeignet, die beispielsweise mit etwa 1 % eines Polyallylethers der Sucrose quervernetzt sind und die eine relative Molekülmasse oberhalb einer Million besitzen. Beispiele hierfür sind die unter dem Namen Carbopol 940 und 941 erhältlichen Polymere mit verdickender Wirkung. Die quervernetzten Polyacrylate werden vorzugsweise in Mengen nicht über 1 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt. Die Mittel können zusätzlich etwa 5 bis 20 Gew.-% eines partiell veresterten Copolymerisats enthalten. Diese partiell veresterten Polymere werden durch Copolymerisation von (a) mindestens einem C4-C28-Olefin oder Mischungen aus mindestens einem C4-C28-Olefin mit bis zu 20 Mol-% C1-C28-Alkylvinylethern und (b) ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen im Molverhältnis 1 : 1 zu Copolymerisaten mit K-Werten von 6 bis 100 und anschließende partielle Veresterung der Copolymerisate mit Umsetzungsprodukten wie C1-C13-Alkoholen, C8-C22-Fettsäuren, C1-C12-Alkylphenolen, sekundären C2-C30-Aminen oder deren Mischungen mit mindestens einem C2-C4-Alkylenoxid oder Tetrahydrofuran sowie Hydrolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate zu Carboxylgruppen erhalten, wobei die partielle Veresterung der Copolymerisate soweit geführt wird, dass 5 bis 50 % der Carboxylgruppen der Copolymerisate verestert sind. Bevorzugte Copolymerisate enthalten als ethylenisch ungesättigtes Dicarbonsäureanhydrid Maleinsäureanhydrid. Die partiell veresterten Copolymerisate können entweder in Form der freien Säure oder vorzugsweise in partiell oder vollständig neutralisierter Form vorliegen. Vorteilhafterweise werden die Copolymerisate in Form einer wässrigen Lösung, insbesondere in Form einer 40 bis 50 Gew.-% igen Lösung eingesetzt. Die Copolymerisate leisten nicht nur einen Beitrag zur Primär- und Sekundärwaschleistung des flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels, sondern bewirken auch eine ge-

wünschte Viskositätserniedrigung der konzentrierten flüssigen Waschmittel. Durch den Einsatz dieser partiell veresterten Copolymerisate werden konzentrierte wässrige Flüssigwaschmittel erhalten, die unter dem alleinigen Einfluss der Schwerkraft und ohne Einwirkung sonstiger Scherkräfte fließfähig sind. Vorzugsweise beinhalten die konzentrierten wässrigen Flüssigwaschmittel partiell veresterte Copolymerisate in Mengen von 5 bis 15 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 8 bis 12 Gew.-%. Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Die Herstellung solche Flüssigwaschmittel erfolgt in den für den Fachmann bekannten Verfahren, vorzugsweise durch Verrühren der Inhaltsstoffe, ggf. bei erhöhten Temperaturen. Der pH-Wert solcher Mittel beträgt im allgemeinen 7 bis 10,5, vorzugsweise 7 bis 9,5 und insbesondere 7 bis 8,5. Die Einstellung höherer pH-Werte, beispielsweise oberhalb von 9, kann durch den Einsatz geringer Mengen an Natronlauge oder an alkalischen Salzen wie Natriumcarbonat oder Natriumsilicat erfolgen. Die erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel weisen im allgemeinen Viskositäten zwischen 150 und 10000 mPas (Brookfield-Viskosimeter, Spindel 1, 20 Umdrehungen pro Minute, 20°C). Dabei sind bei den Mitteln Viskositäten zwischen 150 und 5000 mPas bevorzugt. Die Viskosität der wässrigen Mittel liegt vorzugsweise unter 2000 mPas und liegt insbesondere zwischen 150 und 1000 mPas.

[0032] Auch ein festes Waschmittel, enthaltend a) 0,05 bis 10 Gew.-%, und vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-% eines Polymers gemäß der obigen Beschreibung, b) 2 bis 20 Gew.-% an Tensiden c) 0,05 bis 10 Gew.-% Wasser, sowie optional d) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe ist ein Gegenstand der vorliegenden technischen Lehre. Als Hilfsstoffe sind bei festen Waschmitteln, die generell als Pulver, Granulate, Extrudate oder als Formkörper, z.B. Tabletten, formuliert werden können, insbesondere Builder, Bleichmittel und Bleichmittelaktivatoren zu nennen.

Als feste Builder wird insbesondere feinkristalliner, synthetisches und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith wie Zeolith NaA in Waschmittelqualität eingesetzt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith NaX sowie Mischungen aus NaA und NaX. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser Wasserstoffperoxid liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat und das Natriumperborat-Monohydrat eine besondere Bedeutung. Weitere Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Citratperhydrate sowie Salze der Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxyphthalate oder Diperoxydodecandisäure. Sie werden üblicherweise in Mengen von 8 bis 25 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt ist der Einsatz von Natriumperborat-Monohydrat in Mengen von 10 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%. Durch seine Fähigkeit, unter Ausbildung des Tetrahydrats freies Wasser binden zu können, trägt es zur Erhöhung der Stabilität des Mittels bei. Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit Wasserstoffperoxid organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylthylendiamin und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin.

[0033] Die Herstellung der festen Waschmittel kann nach jedem der bekannten Verfahren wie Mischen, Sprühtrocknung, Granulieren und Extrudieren erfolgen. Geeignet sind insbesondere solche Verfahren, in denen mehrere Teilkomponenten, beispielsweise sprühgetrocknete Komponenten und granuliert und/oder extrudiert Komponenten miteinander vermischt werden. Dabei ist es auch möglich, dass sprühgetrocknete oder granuliert Komponenten nachträglich in der Aufbereitung beispielsweise mit nichtionischen Tensiden, insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen, nach den üblichen Verfahren beaufschlagt werden.

Beispiele

[0034] Es wurden drei Flüssigwaschmittel hergestellt, bei dem eines (M1) ohne, eines mit (M2) einem Soil-release Additiv (Repellotex: Fa. Rhodia) des Standes der Technik und ein erfindungsgemäßes Mittel (E1) miteinander verglichen wurden.

Als Polymer im Sinne der Erfindung wurde wie folgt hergestellt: Es wurden 12,4 g MAPTAC, 1,4 g Acrylsäure und 50 g Wasser vermischt. Der pH-Wert der wässrigen Mischung wurde im Bereich von 6,5 bis 7,5 eingestellt. Dann wurden 8,5 g NIPAM und 23 g Isopropanol zugegeben und diese Mischung auf 65 °C erhitzt. Anschließend wurde als Starter 0, 15 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropane)dihydrochlorid zugesetzt und die Reaktion gestartet. Dabei erwärmt sich das Gemisch auf ca. 80 °C. Nachdem die Reaktion abgelaufen war, wurde bei 80 - 100°C das Azeotrop Wasser/Isopropanol abdestilliert. Die Konzentration der resultierenden Polymerlösung betrug ca. 22 Gew.-%. Der pH-Wert der Lösung lag bei 5 bis 7,5. Das Polymer wies ein Molekulargewicht von 130.000 Da auf (gemessen mittels SEC-MALLS).

[0035] Die Zusammensetzung der Flüssigwaschmittel findet sich in der folgenden Tabelle:

Gew.-% Aktivsubstanz	M1	E1	M2
Wasser	53,8	52,8	52,8

EP 1 972 683 A1

(fortgesetzt)

Gew.-% Aktivsubstanz	M1	E1	M2
NaOH	3,4	3,4	3,4
Seife	8,9	8,9	8,9
Propylenglycol	5,0	5,0	5,0
Laurylthersulfat-Natrium-Salz	3,4	3,4	3,4
C12-18-Fettalkohol+7-EO	13,5	13,5	13,5
C12-16-Alkyl-1.4-glucosid	3,4	3,4	3,4
erfindungsgemäßes Polymer	-	1,0	-
Repellotex SRP-4	-	-	1,0
Ethanol	3,0	3,0	3,0
Borax	0,2	0,2	0,2
Entschäumer	0,4	0,4	0,4
NaCl	1,0	1,0	1,0
Citronensäure	3,0	3,0	3,0
Biozid	0,1	0,1	0,1
Amylase	0,5	0,5	0,5
Protease	0,5	0,5	0,5
pH-Wert	9,5	9,5	9,5

[0036] Zur anwendungstechnischen Prüfung wurden Testtextilien in einer Haushaltswaschmaschine bei 40 °C gewaschen, wobei die Textilien mit verschiedenen Testanschmutzungen versehen waren, bzw. nach Durchlaufen des Waschvorganges versehen wurden. In der folgenden Tabelle finden sich die Ergebnisse für die oben beschriebenen Waschmittel wieder:

[0037] Die Gewebe (= Prüfmonitore) wurde jeweils 3-mal mit der zu prüfenden Rezeptur vorgewaschen. Auf das so behandelte Gewebe wurden anschließend die angegebenen Verschmutzungen aufgegeben, so dass für jede Anschmutzung eine ca. 2 cm kreisrunde Verfleckung erzeugt wurde. Die verfleckten Gewebe wurden 1 Woche bei Raumtemperatur gealtert. Anschließend wurde erneut mit dem zugehörigen Waschmittel gewaschen.

Bedingungen für diesen Waschzyklus:

Miele W 985

40°C Buntwaschprogramm

Wasserhärte = 14°dH

Balastwäsche = 4 kg bestehend aus sauberer Baumwolle IEC 456 und

4x Schmutzbalast wfk SBL 2004

Dosierung WM = 75g/ Zyklus

Die gewaschenen Prüfmonitore wurden getrocknet und gebügelt. Anschließend wurde der Y Wert für jede Verfleckung mit Hilfe eines Spectralphotometers (Spectraflash 600 der Fa. Datacolor) unter Einsatz des UV Sperrfilters FL 42 bei Tageslicht D 65 ermittelt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus 5 Waschwiederholungen. Je höher der gemessene Wert, desto besser.

Waschleistung 40°C nach dem 2. Waschzyklus :

Anschmutzung	Fasermaterial*	M1	E1	M2
Staub Hautfett	PES	78,7	82,7	79,9
Frittierfett	PES	86,4	87,4	86,7
Motoröl	PES/ Co	35	41,2	35,5
Motoröl	PES	81,5	84	81,1
* PES= Polyester; PES/Co = Mischgewebe Polyester/ Baumwolle				

[0038] Die Ergebnisse belegen die besondere Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Polymeren gegenüber öl- bzw. fetthaltigen Anschmutzungen.

Patentansprüche

1. Verwendung von bei 20 °C wasserlöslichen Polymeren, enthaltend mindestens jeweils ein polymerisiertes Monomer

e) $H_2C=CR^1-CO-NH-R^2-N^+R^3R^4R^5 X^-$

wobei R^1 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht, R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen und R^3 , R^4 , R^5 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen Phenylrest bedeuten, und X^- für ein Anion aus der Gruppe der Halogene, Sulfate bzw. Alkylsulfate oder Hydroxid, Phosphat, Acetat, Formiat oder Ammonium steht, und

f) $H_2C=CR^6-CO-NR^7R^8$

wobei R^6 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht und R^7 und R^8 , jeweils unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen C3-C6 Cycloalkylrest steht, mit der Maßgabe, dass R^7 und R^8 nicht gleichzeitig für eine Wasserstoffatom stehen, und

g) Acryl- und/oder Methacrylsäure und / oder

h) weitere Monomere aus der Gruppe der C3-C6 einfach ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, sowie deren Halbester, und Salze, oder $H_2C=CR-CO-NH-CR'R''-SO_3H$ und deren Salze, insbesondere die Alkalimetall- und Ammoniumsalze, wobei R , R' , R'' und R''' unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder einen Alkyl(en)rest mit 1 bis 4 C-Atomen steht,

mit der Maßgabe, dass in dem Polymer das Monomere c) in Mengen von höchstens 25 Gew.-% bezogen auf das Polymer enthalten ist, als Soil-release Additiv in Waschmitteln.

2. Verfahren zur Ausrüstung von Textilien mit einem Soil-release Polymer, **dadurch gekennzeichnet, dass**

a) das Textil in einer wässrigen Lauge mit einem Mittel, enthaltend Polymere gemäß der Beschreibung im Anspruch 1, sowie ggf. Tenside und weitere Inhaltsstoffe in Kontakt gebracht wird, und dann

b) die wässrige Lauge zusammen mit dem Textil auf eine Temperatur von mindestens 30 °C erwärmt wird, und anschließend

c) das Textil getrocknet wird, wobei

d) optional das Textil vor der Trocknung mit klarem Wasser in Kontakt gebracht werden kann.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es in einer Waschmaschine, vorzugsweise einer Haushaltswaschmaschine durchgeführt wird.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Textilien aus Baumwolle, oder Synthetikgewebe bestehen, vorzugsweise aber aus Baumwolle und oder/ Baumwolle/Synthetik-Mischgewebe.

5. Flüssiges Waschmittel, enthaltend

EP 1 972 683 A1

- a) 0,05 bis 10 Gew.-%, und vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-% eines Polymers gemäß der Beschreibung in Anspruch 1
b) 5 bis 45 Gew.-% an Tensiden und
c) mindestens 16 Gew.-% Wasser, sowie optional
d) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

6. Mittel nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als Komponente b) ein Tensidgemisch, enthaltend nichtionische Tenside, Anionentenside und optional Seife nebeneinander, enthält.

7. Mittel nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** Anionentenside in Mengen von 0,5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, enthalten sind.

8. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** Wasser in Mengen von 20 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 80 Gew.-% und insbesondere von 45 bis 75 Gew.-% enthalten ist.

9. Festes Waschmittel, enthaltend,

- a) 0,05 bis 10 Gew.-%, und vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-% eines Polymers gemäß der Beschreibung in Anspruch 1
b) 2 bis 20 Gew.-% an Tensiden
c) 0,05 bis 10 Gew.-% Wasser, sowie optional
d) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

10. Verwendung von Polymeren gemäß der Beschreibung in Anspruch 1 als Soil-release Additive zur Anwendung auf reiner Baumwolle und/oder auf Baumwolle/Synthetik-Mischgeweben.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 08 00 4263

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
P,X, D	EP 1 767 554 A (COGNIS IP MAN GMBH) 28. März 2007 (2007-03-28) * Absätze [0001], [0023], [0025], [0028]; Ansprüche *	1	INV. C11D3/00 C11D3/37
A	US 6 703 358 B1 (AUBAY ERIC ET AL) 9. März 2004 (2004-03-09) * Beispiel 5 *	1-10	
A	US 5 308 532 A (ADLER DAVID E ET AL) 3. Mai 1994 (1994-05-03) * Ansprüche *	1-10	
A	WO 2005/049189 A (RHONE POULENC CHIMIE) 2. Juni 2005 (2005-06-02) * Seite 35, Zeile 7 - Seite 36, Zeile 17; Ansprüche 38,42 *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 6. Juni 2008	Prüfer Hillebrecht, Dieter
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 08 00 4263

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06-06-2008

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1767554	A	28-03-2007	CA	2560041 A1	21-03-2007
			JP	2007100085 A	19-04-2007

US 6703358	B1	09-03-2004	KEINE		

US 5308532	A	03-05-1994	BR	9301108 A	14-09-1993
			CA	2090932 A1	11-09-1993
			JP	6009726 A	18-01-1994
			MX	9301285 A1	01-09-1993
			US	5413731 A	09-05-1995

WO 2005049189	A	02-06-2005	EP	1684894 A1	02-08-2006
			FR	2862235 A1	20-05-2005
			JP	2007519506 T	19-07-2007
			US	2007128142 A1	07-06-2007

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 253567 A [0002]
- DE 10152308 A1 [0002]
- EP 06019028 A [0006]
- EP 1645619 A1 [0030]