



(11) **EP 2 265 703 B9**

(12) **KORRIGIERTE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(15) Korrekturinformation:
Korrigierte Fassung Nr. 1 (W1 B1)
Korrekturen, siehe
Beschreibung Abschnitt(e) 31
Ansprüche DE 1, 3

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

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2009/054278

(48) Corrigendum ausgegeben am:
25.06.2014 Patentblatt 2014/26

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2009/127587 (22.10.2009 Gazette 2009/43)

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
05.03.2014 Patentblatt 2014/10

(21) Anmeldenummer: **09731692.1**

(22) Anmeldetag: **09.04.2009**

(54) **FARBSCHÜTZENDES WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL**

COLOR-PROTECTING DETERGENT COMPOSITION

COMPOSITION DÉTERGENTE PROTÉGEANT LA COULEUR

(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 MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **17.04.2008 DE 102008019443**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.12.2010 Patentblatt 2010/52

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **GLÜSEN, Birgit**
40591 Düsseldorf (DE)
• **EITING, Thomas**
40589 Düsseldorf (DE)
• **VAN DER BURGH, Stefan**
4007 ZD Tiel (NL)

• **SUNDER, Matthias**
40593 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 066 826 EP-A- 1 582 194
EP-A- 1 621 605 WO-A1-2009/100962
DE-A1- 4 328 254 DE-A1- 4 420 880
US-A- 4 493 783

• **ASANO Y ET AL: "Cosmetics composition for skin and hair, contains polyamide porous particle having specific shape, BET specific surface area, boiled linseed oil absorption amount, degree of crystallinity and number-average particle diameter" WPI / THOMSON,, 8. September 2005 (2005-09-08), XP002521228**

Bemerkungen:

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

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 265 703 B9

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von porösen Polyamidpartikeln als farbübertragungsinhibierende Wirkstoffe beim Waschen und/oder Reinigen von Textilien.

[0002] Wasch- und Reinigungsmittel enthalten neben den für den Wasch- beziehungsweise Reinigungsprozess 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 Enzyme umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welche verhindern sollen, dass gefärbte textile Flächegebilde nach der Wäsche einen veränderten Farbeindruck hervorrufen. Diese Farbeindrucksveränderung gewaschener, das heißt sauberer, Textilien kann zum einen darauf beruhen, dass Farbstoffanteile durch den Wasch- beziehungsweise Reinigungsprozess vom Textil entfernt werden ("Verblässen"), zum anderen können sich von andersfarbigen Textilien abgelöste Farbstoffe auf dem Textil niederschlagen ("Verfärben"). Der Verfärbungsaspekt kann auch bei ungefärbten Wäschestücken eine Rolle spielen, wenn diese zusammen mit farbigen Wäschestücken gewaschen werden. Um diese unerwünschten Nebeneffekte des Entfernens von Schmutz von Textilien durch Behandeln mit üblicherweise tensidhaltigen wässrigen Systemen zu vermeiden, enthalten Waschmittel, insbesondere wenn sie als sogenannte Color- oder Buntwaschmittel zum Waschen farbiger Textilien vorgesehen sind, Wirkstoffe, die das Ablösen von Farbstoffen vom Textil verhindern oder zumindest das Ablagern von abgelösten, in der Waschlösung befindlichen Farbstoffen auf Textilien vermeiden sollen. Viele der üblicherweise zum Einsatz kommenden - in der Regel wasserlöslichen - Polymere haben allerdings eine derart hohe Affinität zu Farbstoffen, dass sie diese verstärkt von der gefärbten Faser ziehen, so dass es bei ihrem Einsatz zu Farbverlusten kommt. Außerdem zeigen manche konventionellen Farbübertragungsinhibitoren nur bei einigen Farbstoffklassen eine Leistung und können die Übertragung anderer Farbstoffklassen nicht verhindern.

[0003] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass poröse Polyamidpartikel zu unerwartet hohen Farbübertragungsinhibierungen führen, wenn man sie in Waschmitteln einsetzt. Besonders ausgeprägt ist die Verhinderung des Anfärbens von weißen oder auch andersfarbigen Textilien durch aus Textilien herausgewaschene Farbstoffe. Denkbar ist, dass die Polymerpartikel von den gefärbten Geweben abgelöste Farbstoffmoleküle durch ihre große Oberfläche, die in besonders bevorzugten Fällen dendritisch ausgebildet sein kann oder eine fraktale Geometrie aufweist, aufnehmen, sie nicht wieder abgeben und die Ablagerung der Farbstoffe auf weiße beziehungsweise andersfarbige Textilien verhindern.

[0004] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von porösen Polyamidpartikeln, welche

- einen zahlenmittleren Partikeldurchmesser von 1 bis 30 μm ,
- eine spezifische Oberfläche nach BET (gemäß DIN 66131) von 5 m^2/g oder mehr,
- eine Ölabsorptionskapazität (boiled linseed oil) von 160 ml/100 g oder mehr,
- eine Kristallinität (DSC-Messung) von 40% oder größer, und
- einen Quotienten von volumenmittlerem Partikeldurchmesser zu zahlenmittlerem Partikeldurchmesser von 1,0 bis 1,5 aufweisen,

zur Vermeidung der Übertragung von Textilfarbstoffen von gefärbten Textilien auf ungefärbte oder andersfarbige Textilien bei deren gemeinsamer Wäsche in insbesondere tensidhaltigen wässrigen Lösungen.

[0005] Die Herstellung solcher poröser Polyamidpartikel kann allgemein durch Vermischen einer Lösung von Polyamid in einem geeigneten Lösungsmittel mit einer flüssigen Phase erfolgen, in der Polyamide unlöslich sind. Üblicherweise ist die flüssige Phase wasserbasiert, wobei durch geeignete weitere Lösungsmittel erreicht werden kann, dass beim Vermischen der Flüssigkeiten zunächst eine klare Lösung entsteht, aus der die Polyamidpartikel ausfallen. Bei der Herstellung haben sich insbesondere Mischungsverhältnisse von Polyamidlösung zu flüssiger Phase von 1 zu 999 bis 300 zu 700, vorzugsweise von 2 zu 998 bis 250 zu 750, bewährt.

[0006] Polyamidlösungen können beispielsweise mit den Lösungsmitteln o-Cresol, m-Cresol, p-Cresol, Chlorphenol, Phenol oder Mischungen aus diesen bereitgestellt werden. Auch Ameisensäure hat sich bewährt.

[0007] Die flüssige Phase, in der Polyamide unlöslich sind, ist vorzugsweise mischbar mit den vorstehend genannten Lösungsmitteln und darüber hinaus wassermischbar. Bevorzugte flüssige Phasen sind aliphatische Alkohole, aliphatische Ketone und Mischungen aus diesen. Besonders bewährt haben sich Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon, Methylisobutylketon und Mischungen aus diesen.

[0008] Vorzugsweise können Mischungen aus 10 bis 98 Gew.-% aliphatischer Alkohole und/oder Ketone mit 2 bis 90 Gew.-% Wasser als flüssige Phase eingesetzt werden, aus der die Polyamidpartikel ausfallen. Zur Keimbildung kann die flüssige Phase hochmolekulare Polyalkylenglykole, z.B. PEG oder PPG, in Mengen von beispielsweise 0,5 bis 10 Gew.-% (bezogen auf die flüssige Phase) enthalten.

[0009] Die Reihenfolge der Mischung ist für das Herstellungsverfahren nicht kritisch. In bevorzugten Verfahren

- werden aliphatische Alkohole und/oder Ketone und Wasser gleichzeitig aber getrennt voneinander zu einer Polyamidlösung gegeben oder
- wird eine zuvor bereitete Mischung aus aliphatischen Alkoholen und/oder Ketonen und Wasser zu einer Polyamidlösung gegeben oder
- 5 - werden aliphatische Alkohole und/oder Ketone zu einer Polyamidlösung gegeben, wonach Wasser hinzugefügt wird oder
- wird Wasser zu einer Polyamidlösung gegeben, wonach aliphatische Alkohole und/oder Ketone zugegeben werden oder
- 10 - wird eine Polyamidlösung zu einer zuvor bereiteten Mischung aus aliphatischen Alkoholen und/oder Ketonen und Wasser gegeben oder
- wird eine Polyamidlösung zu aliphatischen Alkoholen und/oder Ketonen und Wasser gegeben und anschließend Wasser hinzugefügt.

15 **[0010]** Die Ausbildung der porösen Polyamidpartikel durch Niederschlagsbildung erfolgt in der Regel in Zeiträumen von 1 Sekunde bis zu 2 Stunden und kann durch Rühren unterstützt werden. Vorzugsweise erfolgt die Vermischung der Flüssigkeiten und Ausbildung der Partikel bei Temperaturen von 5 bis 70°C, besonders bevorzugt bei 15 bis 60°C.

[0011] Nach dem vorstehend genannten Zeitraum können die Polyamidpartikel auf einfache Weise durch Dekantieren, Filtration oder Zentrifugieren vom Lösungsmittelgemisch getrennt werden. Es folgt vorzugsweise ein Waschen mit Methanol und/oder Aceton und eine Trocknung im Vakuum.

20 **[0012]** Ganz besonders bevorzugte Verfahren zur Herstellung nutzen eine Lösung von Polyamid 11 und/oder Polyamid 12 in Phenol, die bezogen auf ihr Gewicht 0,1 bis 50 Gew.-% Polymid(e) enthält. Als flüssige Phase wird in solchen bevorzugten Verfahren eine Mischung aus Ethanol (vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die flüssige Phase), Ethylenglycol (vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die flüssige Phase) und Glycerin (vorzugsweise 1 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die flüssige Phase) eingesetzt. Die Polyamidlösung in Phenol (vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Mischung), die flüssige Phase (vorzugsweise 40 bis 65 Gew.-%, bezogen auf die Mischung) und Polyethylenglycol und/oder Polypropylenglycol mit Molmassen > 1000 Dalton (vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Mischung) werden miteinander zu einer Mischung verrührt, die 0,05 bis 20 Gew.-% Polyamid(e) enthält. Diese Mischung, die idealerweise eine Viskosität unter 200 Pas aufweist, wird bei 20 bis 80°C, vorzugsweise bei 25 bis 65°C 30 bis 60 Minuten gerührt.

30 **[0013]** Die durch die vorstehend beschriebenen Verfahren erzeugten sphärischen porösen Polyamidpartikel, welche in bevorzugten Ausgestaltungen der Erfindung eingesetzt werden, besitzen üblicherweise zahlenmittlere Partikeldurchmesser von 0,1 µm bis 100 µm, vorzugsweise von 0,3 µm bis 50 µm, insbesondere von 0,5 µm bis 25 µm. Das Verhältnis von volumenmittlerem Partikeldurchmesser (D_v) zu zahlenmittlerem Partikeldurchmesser (D_n), das auch Partikelgrößenverteilungsindex ($PDI=D_v/D_n$) genannt wird, liegt vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 1,3.

35 **[0014]** Die porösen Polyamidpartikel besitzen eine spezifische Oberfläche nach BET (gemäß DIN 66131) von 5 m²/g oder mehr. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Partikel weisen eine spezifische Oberfläche nach BET (gemäß DIN 66131) von 5 m²/g bis 80 m²/g, vorzugsweise von 6 m²/g bis 60 m²/g und insbesondere von 7,5 m²/g bis 50 m²/g auf. Ganz besonders bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung sind dadurch gekennzeichnet, dass die porösen Polyamidpartikel eine spezifische Oberfläche nach BET (gemäß DIN 66131) von 6 m²/g oder mehr, vorzugsweise von 7 m²/g oder mehr und insbesondere von 8 m²/g oder mehr aufweisen.

[0015] Bevorzugte poröse Polyamidpartikel besitzen einen Porositätsindex RI ($RI=S/S_0$, worin S_0 die spezifische Oberfläche, basierend auf dem zahlenmittleren Partikeldurchmesser ist und durch die Formel $S_0=6/(p \times D_n)$ beschrieben wird, in der p die Dichte der Partikel und D_n der zahlenmittlere Partikeldurchmesser ist, und worin S die spezifische Oberfläche nach BET ist) im Bereich von 3 bis 100, insbesondere im Bereich von 5 bis 70.

45 **[0016]** Die porösen Polyamidpartikel besitzen einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 0,01 µm bis 0,20 µm, insbesondere von 0,02 µm bis 0,1 µm, und eine Kristallinität (DSC-Messung) von 40% oder größer.

[0017] Die Standardenthalpie (oder spezifische Schmelzwärme) der porösen Polyamidpartikel wird mittels DSC gemessen. Hierbei wird die Probe unter Stickstoffatmosphäre von Raumtemperatur (20°C) ausgehend mit einer Temperatursteigerungsrate von 5 °C/min erhitzt. Die Standardenthalpie wird aus der Fläche des Wärmeabsorptionspeaks zwischen 120 °C und 230 °C berechnet. Die Kristallinität der porösen Polyamidpartikel ist der Quotient aus der gemessenen spezifischen Schmelzwärme und der Standardenthalpie kristallinen Polyamids, wobei letztere für Polyamid 12 etwa 209 J/g beträgt.

50 **[0018]** Bezüglich der Ölabsorptionskapazität der in den erfindungsgemäßen Mittel eingesetzten Partikel sind erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, bei denen die porösen Polyamidpartikel eine Ölabsorptionskapazität (boiled linseed oil) von 160 ml/100 g oder mehr, vorzugsweise von 170 ml/100 g oder mehr aufweisen.

[0019] Die Herstellung poröser Polyamidpartikel ist auch beispielsweise in der japanischen Offentlegungsschrift 2002-80629 offenbart. Vorzugsweise sind die porösen Polyamidpartikel sphärisch.

[0020] Die porösen Polyamidpartikel können im Rahmen eines manuellen oder maschinellen Wasch- beziehungsweise

Reinigungsverfahren der Waschlösung separat zugesetzt werden, werden vorzugsweise als Bestandteil eines Vorbehandlungsmittels in einem dem eigentlichen Waschvorgang vorgelagerten Schritt mit dem Textil in Kontakt gebracht oder werden weiterhin vorzugsweise als Bestandteil eines Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittels in die Waschlösung eingebracht. Die porösen Polyamidpartikel entfalten ihre positive Wirkung auch, wenn man sie im Nachspülgang, in welchem üblicherweise textilweichmachende Wirkstoffe eingesetzt werden, zum Einsatz bringt. Auch ihr Einsatz in einem Wäschevorbehandlungsschritt ist möglich, wobei dann das partikuläre Polymer vorzugsweise auf dem anschließend zu waschenden Textil verbleibt beziehungsweise gemeinsam mit diesem in die Waschlauge gelangt.

[0021] Ein farbschützendes Wasch-, Wäschevorbehandlungs-, Wäschenachbehandlungs- oder Reinigungsmittel, enthält einen Farbübertragungsinhibitor in Form von oben definierten porösen Polyamidpartikeln neben üblichen mit diesem Bestandteil verträglichen Inhaltsstoffen.

[0022] Ein Mittel enthält vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, an derartigen porösen Polyamidpartikeln.

[0023] Die angesprochenen Wirkstoffe leisten bei beiden zuvor angesprochenen Aspekten der Farbkonzanz einen Beitrag, das heißt sie vermindern sowohl das Verfärben wie auch die Verblässung, wenn auch der Effekt der Verhinderung des Anfärbens, insbesondere beim Waschen weißer Textilien, am ausgeprägtesten ist. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von porösen Polyamidpartikeln wie oben definiert zur Vermeidung der Veränderung des Farbeindrucks von Textilien bei deren Wäsche in insbesondere tensidhaltigen wäßrigen Lösungen. Unter der Veränderung des Farbeindrucks ist dabei keineswegs der Unterschied zwischen verschmutztem und sauberem Textil zu verstehen, sondern der Farbunterschied zwischen jeweils sauberem Textil vor und nach dem Waschvorgang.

[0024] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Waschen von gefärbten Textilien in tensidhaltigen wäßrigen Lösungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine tensidhaltige wäßrige Lösung einsetzt, die oben definierte porösen Polyamidpartikel enthält. In einem solchen Verfahren ist es möglich, zusammen mit dem gefärbten Textil auch weiße beziehungsweise ungefärbte Textilien zu waschen, ohne dass das weiße beziehungsweise ungefärbte Textil angefärbt wird.

[0025] Ein Mittel kann neben dem genannten farbübertragungsinhibierenden Wirkstoff gewünschtenfalls noch zusätzlich einen bekannten Farbübertragungsinhibitor, diesen dann vorzugsweise in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, enthalten, der in einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ein Polymer aus Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Vinylpyridin-N-Oxid oder ein Copolymer aus diesen ist. Brauchbar sind sowohl Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten von 15 000 bis 50 000 wie auch Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten über 1 000 000, insbesondere von 1 500 000 bis 4 000 000, N-Vinylimidazol/N-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Polyvinylloxazolidone, Polyamin-N-Oxid-Polymere, Polyvinylalkohole und Copolymere auf Basis von Acrylamidoalkenylsulfonsäuren. Eingesetzt werden können aber auch enzymatische Systeme, umfassend eine Peroxidase und Wasserstoffperoxid beziehungsweise eine in Wasser Wasserstoffperoxid-liefernde Substanz. Der Zusatz einer Mediatorverbindung für die Peroxidase, zum Beispiel eines Acetosyringons, eines Phenolderivats oder eines Phenotiazins oder Phenoxazins, ist in diesem Fall bevorzugt, wobei noch zusätzlich obengenannte konventionelle polymere Farbübertragungsinhibitorwirkstoffe eingesetzt werden können. Polyvinylpyrrolidon weist zum Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise eine durchschnittliche Molmasse im Bereich von 10 000 bis 60 000, insbesondere im Bereich von 25 000 bis 50 000 auf. Unter den Copolymeren sind solche aus Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol im Molverhältnis 5:1 bis 1:1 mit einer durchschnittlichen Molmasse im Bereich von 5 000 bis 50 000, insbesondere 10 000 bis 20 000 bevorzugt.

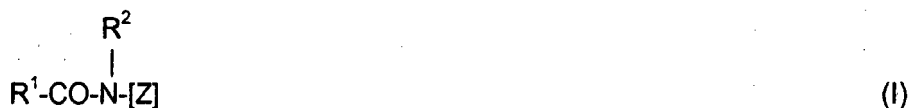
[0026] Die Waschmittel, die fest oder flüssig sein können und insbesondere als pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer den erfindungsgemäß eingesetzten porösen Polyamidpartikeln im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Bleichmittel auf Basis organischer und/oder anorganischer Persauerstoffverbindungen, Bleichaktivatoren, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergraugungsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe enthalten. Dabei ist auch möglich, die porösen Polyamidpartikel auf ein wasserunlösliches Tuch aufzubringen oder sie, gegebenenfalls mit weiteren der üblichen Inhaltsstoffe, in einen insbesondere allseits verschlossenen Beutel aus wasserunlöslichem aber wasserdurchlässigem Material einzubringen und sie so als Additiv, gewünschtenfalls mehrfach, insbesondere 2mal, 3mal oder 4 mal, im Waschvorgang einzusetzen. Alternativ zur letztgenannten Ausführungsform können die porösen Polyamidpartikel beziehungsweise die diese enthaltenden Mittel portionsweise verpackt in ein wasserlösliches Material, z.B. eine Polyvinylalkohol-Folie, in den Waschprozeß eingebracht werden.

[0027] Die Mittel können ein Tensid oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische, aber auch kationische, zwitterionische und amphotere Tenside in Frage kommen.

[0028] Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des

Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

[0029] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Insbesondere in Mitteln für den Einsatz in maschinellen Verfahren werden üblicherweise extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere bekannt schaumarme nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül sowie endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolether. Besonders bevorzugt sind auch die hydroxylgruppenhaltigen alkoxylierten Alkohole, wie sie in der europäischen Patentanmeldung EP 0 300 305 beschrieben sind, sogenannte Hydroxymischether. Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl - die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann - zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I), in der R¹CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen: und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht:



[0030] Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R⁴ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylenrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R⁵ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁-C₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden. Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugs-

weise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon. Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im Allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, dass die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im Allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur derartig "dimere", sondern auch entsprechend "trimere" Tenside verstanden. Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so dass sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen. Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide. Geeignet sind auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO. Zu den bevorzugten Aniontensiden gehören auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈- bis C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingegrenzter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen. Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkoside) in Betracht. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarkoside beziehungsweise die Sarkosinate und hier vor allem Sarkosinate von höheren und gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Oleylsarkosinat. Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Zusammen mit diesen Seifen oder als Ersatzmittel für Seifen können auch die bekannten Alkenylbornsteinsäuresalze eingesetzt werden.

[0031] Die anionischen Tenside, einschließlich der Seifen, können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0032] Tenside sind in den Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten.

[0033] Ein Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise Dextrinen zugänglichen Polycarboxylate, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 3 000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 30 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 30 000 bis 100 000 auf. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5, CP 10 und PA 30 der Firma BASF. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbe-

sondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C_4 - C_8 -Dicarbonsäure, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyl- oder Arylrest substituiert ist, sein. Derartige Polymere weisen im Allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 und 200 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

[0034] Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen Mitteln eingesetzt.

[0035] Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Alkalisilikate, Alkalicarbonate und Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, in Betracht. Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Penta-natriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsgraden von 5 bis 1000, insbesondere 5 bis 50, sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. 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 Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, allein oder in Mischungen, beispielsweise in Form eines Co-Kristallisats aus den Zeolithen A und X (Vegobond® AX, ein Handelsprodukt der Condea Augusta S.p.A.), bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 μm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 μm . Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

[0036] Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen 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 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:2,8. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 22, insbesondere 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 33 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. 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 ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$) bevorzugt. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5 werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. Kristalline schichtförmige Silikate der oben angegebenen Formel (I) werden von der Fa. Clariant GmbH unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben, z.B. Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Kenyait), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Magadiit), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x \text{H}_2\text{O}$) oder Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Makatit). Von diesen eignen sich vor allem Na-SKS-5 (α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 (β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Natrosilit), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, Kanemit), Na-SKS-11 (t - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) und Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), insbesondere aber Na-SKS-6 (δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). In einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel setzt man ein granulares Compound aus kristallinem Schichtsilikat und Citrat, aus kristallinem Schichtsilikat und oben genannter (co-)polymerer Polycarbonsäure, oder aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es beispielsweise unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist.

[0037] Buildersubstanzen sind in den Mitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 75 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% enthalten.

[0038] Als für den Einsatz in den Mitteln geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persaure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercaprinsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Waschbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, zu denen Perborat, Percarbonat, Persilikat und/oder Persulfat wie Caroat gehören, in Betracht. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Falls ein erfindungsgemäßes Mittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 - Gew.-%, insbesondere

von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden. Der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat kann zweckdienlich sein.

[0039] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbon-säuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dio-xohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril-(TAGU), N-Acylimide, ins-besondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxy-benzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und Enolester sowie acetylier-tes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, ins-besondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoyl-caprolactam. Die hydrophil substituierten Acylacetale und die Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren können, ins-besondere bei Anwesenheit obengenannter Wasserstoffperoxidliefernder Bleichmittel, im üblichen Mengenbereich, vor-zugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten sein, fehlen bei Einsatz von Percarbonsäure als alleinigem Bleichmittel jedoch vorzugsweise ganz.

[0040] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkataly-satoren enthalten sein.

[0041] Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Amylasen, Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Pullulasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Oxidasen, Laccasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus lentus*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, *Pseudomonas ce-pacia* oder *Coprinus cinereus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfin-dungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 4 Gew.-%, enthalten. Falls das erfindungsgemäße Mittel Protease enthält, weist es vorzugsweise eine proteoly-tische Aktivität im Bereich von etwa 100 PE/g bis etwa 10 000 PE/g, insbesondere 300 PE/g bis 8000 PE/g auf. Falls mehrere Enzyme in dem Mittel eingesetzt werden sollen, kann dies durch Einarbeitung der zwei oder mehreren separaten beziehungsweise in bekannter Weise separat konfektionierten Enzyme oder durch zwei oder mehrere gemeinsam in einem Granulat konfektionierte Enzyme durchgeführt werden.

[0042] Zu den in den Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, neben Wasser ver-wendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

[0043] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst erge-benden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citro-nensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipin-säure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkali-hydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

[0044] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspen-di-ert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyal-kylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcel-lulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

[0045] Die Textilwaschmittel können als optische Aufheller beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten, obgleich sie für den Einsatz als Colorwaschmittel vorzugsweise frei von optischen Aufhellern sind. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl)-6-

amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaninogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

[0046] Insbesondere beim Einsatz in maschinellen Verfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bisfettsäurealkylendiamiden. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikon, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt.

[0047] Um den ästhetischen Eindruck der Mittel zu verbessern können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie, im Fall des Einsatzes in Textilwaschmitteln, keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

[0048] Die Herstellung fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann auf bekannte Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Enzyme und eventuelle weitere thermisch empfindliche Inhaltsstoffe wie zum Beispiel Bleichmittel gegebenenfalls später separat zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein Extrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt.

[0049] Zur Herstellung von Mitteln in Tablettenform, die einphasig oder mehrphasig, einfarbig oder mehrfarbig und insbesondere aus einer Schicht oder aus mehreren, insbesondere aus zwei Schichten bestehen können, geht man vorzugsweise derart vor, dass man alle Bestandteile - gegebenenfalls je einer Schicht - in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßkräften im Bereich von etwa 50 bis 100 kN, vorzugsweise bei 60 bis 70 kN verpreßt. Insbesondere bei mehrschichtigen Tabletten kann es von Vorteil sein, wenn mindestens eine Schicht vorverpreßt wird. Dies wird vorzugsweise bei Preßkräften zwischen 5 und 20 kN, insbesondere bei 10 bis 15 kN durchgeführt. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Bruch- und Biegefestigkeiten von normalerweise 100 bis 200 N, bevorzugt jedoch über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 10 g bis 50 g, insbesondere von 15 g bis 40 g auf. Die Raumform der Tabletten ist beliebig und kann rund, oval oder eckig sein, wobei auch Zwischenformen möglich sind. Ecken und Kanten sind vorteilhafterweise abgerundet. Runde Tabletten weisen vorzugsweise einen Durchmesser von 30 mm bis 40 mm auf. Insbesondere die Größe von eckig oder quaderförmig gestalteten Tabletten, welche überwiegend über die Dosiervorrichtung beispielsweise der Geschirrspülmaschine eingebracht werden, ist abhängig von der Geometrie und dem Volumen dieser Dosiervorrichtung. Beispielhaft bevorzugte Ausführungsformen weisen eine Grundfläche von (20 bis 30 mm) x (34 bis 40 mm), insbesondere von 26x36 mm oder von 24x38 mm auf.

[0050] Flüssige beziehungsweise pastöse Mittel in Form von übliche Lösungsmittel, insbesondere Wasser, enthaltenden Lösungen werden in der Regel durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

Beispiele

[0051] Zur Bestimmung der farbübertragungsinhibierenden Eigenschaften der einzelnen Waschmittel wurde ein Staining Scale Rating (SSR), welches an die ISO 105-A04 angelehnt ist, durchgeführt. Dazu wurden zwei weiße Gewebe (A: 6x16 cm Standardbaumwollgewebe wfk; B: 6x16 cm Standardpolyamidgewebe) mit einem Farbgeber (1: Acid Blue 113; 2: Disperse Red 60; 3: Disperse Blue 79), dessen Konzentration 3 g/l (Farbgeber 1) beziehungsweise 10 g/l (Farbgeber 2 und 3) in der Waschflotte betrug, unter Verwendung einer farbübertragungsinhibitorfreien Waschmittelzusammensetzung (Dosierung 5,0 g/l) und Zugabe von (I.) 1 g/l beziehungsweise (II.) 10 g/l porösen Polyamidpartikeln in einem Lintest-Gerät bei 60 °C gewaschen, anschließend mit Wasser gespült und bei Raumtemperatur hängend getrocknet. Anschließend wurde der Grad der Verfärbung der beiden Gewebe spektralphotometrisch bestimmt. Außerdem wurde zum Vergleich die farbübertragungsinhibitorfreie Waschmittelzusammensetzung W ohne Zusatz von Polyamidpartikeln auf die gleiche Weise getestet.

[0052] Der Grad der Verfärbung wurde dann in Werten von 1 (starkes Verfärben) bis 5 (keine Verfärbung) angegeben.

[0053] Aus dem in den nachfolgenden Tabellen wiedergegebenen SSR wird deutlich, dass die erfindungsgemäßen

Mittel bessere farbübertragungsinhibierende Eigenschaften aufweisen als die Rezeptur ohne den Farbübertragungsinhibitorwirkstoff:

Gewebe: Baumwolle

Farbgeber	W	W+I	W+II
1	4,5	4,7	4,9
2	4,8	n.b	4,9
3	4,0	4,1	4,7

Gewebe: Polyamid

Farbgeber	W	W+I	W+II
1	1,9	2,7	4,5
2	3,4	3,7	4,4
3	2,6	2,7	3,9

Patentansprüche

1. Verwendung von porösen Polyamidpartikeln, welche

- einen zahlenmittleren Partikeldurchmesser von 1 bis 30 μm ,
- eine spezifische Oberfläche nach BET (gemäß DIN 66131) von 5 m^2/g oder mehr,
- eine Ölabsorptionskapazität (boiled linseed oil) von 160 ml/100 g oder mehr,
- eine Kristallinität (DSC-Messung) von 40% oder größer, und
- einen Quotienten von volumenmittlerem Partikeldurchmesser zu zahlenmittlerem Partikeldurchmesser von 1,0 bis 1,5 aufweisen,

zur Vermeidung der Übertragung von Textilfarbstoffen von gefärbten Textilien auf ungefärbte oder andersfarbige Textilien bei deren gemeinsamer Wäsche in insbesondere tensidhaltigen wäßrigen Lösungen.

2. Verwendung von porösen Polyamidpartikeln, welche

- einen zahlenmittleren Partikeldurchmesser von 1 bis 30 μm ,
- eine spezifische Oberfläche nach BET (gemäß DIN 66131) von 5 m^2/g oder mehr,
- eine Ölabsorptionskapazität (boiled linseed oil) von 160 ml/100 g oder mehr,
- eine Kristallinität (DSC-Messung) von 40% oder größer, und
- einen Quotienten von volumenmittlerem Partikeldurchmesser zu zahlenmittlerem Partikeldurchmesser von 1,0 bis 1,5 aufweisen,

zur Vermeidung der Veränderung des Farbeindrucks von Textilien bei deren Wäsche in insbesondere tensidhaltigen wäßrigen Lösungen.

3. Verfahren zum Waschen von gefärbten Textilien in tensidhaltigen wäßrigen Lösungen, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine tensidhaltige wäßrige Lösung einsetzt, die poröse Polyamidpartikel, welche

- einen zahlenmittleren Partikeldurchmesser von 1 bis 30 μm ,
- eine spezifische Oberfläche nach BET (gemäß DIN 66131) von 5 m^2/g oder mehr,
- eine Ölabsorptionskapazität (boiled linseed oil) von 160 ml/100 g oder mehr,
- eine Kristallinität (DSC-Messung) von 40% oder größer, und
- einen Quotienten von volumenmittlerem Partikeldurchmesser zu zahlenmittlerem Partikeldurchmesser von 1,0 bis 1,5 aufweisen,

enthält.

4. Verwendung oder Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die sphärischen porösen Polyamidpartikel zahlenmittlere Partikeldurchmesser von 0,1 μm bis 100 μm , vorzugsweise von 0,3 μm bis 50 μm , insbesondere von 0,5 μm bis 25 μm besitzen.
5. Verwendung oder Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei den porösen Polyamidpartikeln das Verhältnis von volumenmittlerem Partikeldurchmesser (D_v) zu zahlenmittlerem Partikeldurchmesser (D_n), das auch Partikelgrößenverteilungsindex ($PDI=D_v/D_n$) genannt wird, im Bereich von 1,0 bis 1,3 liegt.
6. Verwendung oder Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die porösen Polyamidpartikel eine spezifische Oberfläche nach BET (gemäß DIN 66131) von 5 m^2/g bis 80 m^2/g , vorzugsweise von 6 m^2/g bis 60 m^2/g und insbesondere von 7,5 m^2/g bis 50 m^2/g aufweisen.
7. Verwendung oder Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die porösen Polyamidpartikel einen Porositätsindex RI im Bereich von 3 bis 100, insbesondere im Bereich von 5 bis 70 besitzen.
8. Verwendung oder Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die porösen Polyamidpartikel einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 0,01 μm bis 0,20 μm , insbesondere von 0,02 μm bis 0,1 μm , und eine Kristallinität (DSC-Messung) von 40% oder größer besitzen.

Claims

1. Use of porous polyamide particles which have

- a number-average particle diameter of 1 to 30 μm ,
- a BET specific surface area (to DIN 66131) of 5 m^2/g or more,
- an oil absorption capacity (boiled linseed oil) of 160 ml/100 g or more,
- a crystallinity (DSC measurement) of 40% or above, and
- a quotient of volume-average particle diameter to number-average particle diameter of 1.0 to 1.5,

in order to avoid the transfer of textile dyes from dyed textiles onto undyed or differently coloured textiles when they are jointly washed in in particular surfactant-containing aqueous solutions.

2. Use of porous polyamide particles which have

- a number-average particle diameter of 1 to 30 μm ,
- a BET specific surface area (to DIN 66131) of 5 m^2/g or more,
- an oil absorption capacity (boiled linseed oil) of 160 ml/100 g or more,
- a crystallinity (DSC measurement) of 40% or above, and
- a quotient of volume-average particle diameter to number-average particle diameter of 1.0 to 1.5,

in order to avoid modifying the colour appearance of textiles when they are washed in in particular surfactant-containing aqueous solutions.

3. A method for washing dyed textiles in surfactant-containing aqueous solutions, **characterised in that** a surfactant-containing aqueous solution is used which contains porous polyamide particles which have

- a number-average particle diameter of 1 to 30 μm ,
- a BET specific surface area (to DIN 66131) of 5 m^2/g or more,
- an oil absorption capacity (boiled linseed oil) of 160 ml/100 g or more,
- a crystallinity (DSC measurement) of 40% or above, and
- a quotient of volume-average particle diameter to number-average particle diameter of 1.0 to 1.5.

4. Use or a method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the spherical porous polyamide particles have number-average particle diameters of 0.1 μm to 100 μm , preferably of 0.3 μm to 50 μm , in particular

of 0.5 μm to 25 μm .

5. Use or a method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the ratio of volume-average particle diameter (D_v) to number-average particle diameter (D_n), which is also designated the particle size distribution index ($PDI=D_v/D_n$), of the porous polyamide particles is in the range from 1.0 to 1.3.
6. Use or a method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the porous polyamide particles have a BET specific surface area (to DIN 66131) of 5 m^2/g to 80 m^2/g , preferably of 6 m^2/g to 60 m^2/g and in particular of 7.5 m^2/g to 50 m^2/g .
7. Use or a method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the porous polyamide particles have a porosity index RI in the range from 3 to 100, in particular in the range from 5 to 70.
8. Use or a method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the porous polyamide particles have an average pore diameter of 0.01 μm to 0.20 μm , in particular of 0.02 μm to 0.1 μm , and a crystallinity (DSC measurement) of 40% or above.

Revendications

1. Utilisation de particules poreuses de polyamide qui présentent :

- un diamètre moyen de particule en nombre de 1 à 30 μm ;
- une surface spécifique selon BET (conformément à la norme DIN 66131) de 5 m^2/g ou plus ;
- une capacité d'absorption d'huile (huile de lin cuite) de 160 ml/100 g ou plus ;
- une cristallinité (mesure DSC) de 40 % ou plus ; et
- un quotient du diamètre moyen de particule en volume au diamètre moyen de particule en nombre de 1,0 à 1,5 ;

pour éviter le transfert de couleurs de textiles à partir de textiles colorés sur des textiles non colorés ou de couleurs différentes lors de leur lessive commune dans des solutions aqueuses contenant en particulier des agents tensioactifs.

2. Utilisation de particules poreuses de polyamide qui présentent :

- un diamètre moyen de particule en nombre de 1 à 30 μm ;
- une surface spécifique selon BET (conformément à la norme DIN 66131) de 5 m^2/g ou plus ;
- une capacité d'absorption d'huile (huile de lin cuite) de 160 ml/100 g ou plus ;
- une cristallinité (mesure DSC) de 40 % ou plus ; et
- un quotient du diamètre moyen de particule en volume au diamètre moyen de particule en nombre de 1,0 à 1,5 ;

pour éviter la modification de l'impression de couleur de textiles lors de leur lessive dans des solutions aqueuses contenant en particulier des agents tensioactifs.

3. Procédé pour le lavage de textiles colorés dans des solutions aqueuses contenant des agents tensioactifs, **caractérisé en ce qu'**on met en oeuvre une solution aqueuse contenant des agents tensioactifs, qui contient des particules poreuses de polyamide qui présentent :

- un diamètre moyen de particule en nombre de 1 à 30 μm ;
- une surface spécifique selon BET (conformément à la norme DIN 66131) de 5 m^2/g ou plus ;
- une capacité d'absorption d'huile (huile de lin cuite) de 160 ml/100 g ou plus ;
- une cristallinité (mesure DSC) de 40 % ou plus ; et
- un quotient du diamètre moyen de particule en volume au diamètre moyen de particule en nombre de 1,0 à 1,5.

4. Utilisation ou procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les particules poreuses sphériques de polyamide possèdent des diamètres moyens de particules en nombre de 0,1 μm à 100 μm , de préférence de 0,3 μm à 50 μm , en particulier de 0,5 μm à 25 μm .

5. Utilisation ou procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, en ce qui

EP 2 265 703 B9

concerne les particules poreuses de polyamide, le rapport du diamètre moyen de particule en volume (D_v) au diamètre moyen de particule en nombre (D_n), que l'on désigne également par l'expression « indice de distribution granulométrique » ($PDI = D_v/D_n$) se situe dans la plage de 1,0 à 1,3.

- 5 6. Utilisation ou procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les particules poreuses de polyamide possèdent une surface spécifique selon BET (conformément à la norme DIN 66131) de 5 m^2/g à 80 m^2/g , de préférence de 6 m^2/g à 60 m^2/g , et en particulier de 7,5 m^2/g à 50 m^2/g .
- 10 7. Utilisation ou procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les particules poreuses de polyamide possèdent un indice de porosité RI dans la plage de 3 à 100, en particulier dans la plage de 5 à 70.
- 15 8. Utilisation ou procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les particules poreuses de polyamide possèdent un diamètre moyen des pores de 0,01 μm à 0,20 μm , en particulier de 0,02 μm à 0,1 μm , et une cristallinité (mesure DSC) de 40 % ou plus.

20

25

30

35

40

45

50

55

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 0300305 A [0029]
- DE 2412837 [0035]