

(19)



(11)

EP 2 727 985 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
07.05.2014 Patentblatt 2014/19

(51) Int Cl.:
C11D 3/22 (2006.01) C11D 3/37 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13190049.0**

(22) Anmeldetag: **24.10.2013**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL 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 RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(30) Priorität: **31.10.2012 DE 102012219954**

(71) Anmelder: **Henkel AG & Co. KGaA
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **Breves, Roland
40822 Mettmann (DE)**
• **Simmering, Rainer
41515 Grevenbroich (DE)**
• **Weide, Mirko
40223 Düsseldorf (DE)**
• **Wrubbel, Noelle
40591 Düsseldorf (DE)**

(54) **Polymere zur allergen-repulsiven Ausrüstung**

(57) Die anti-allergene Wirkung beim Einsatz von Wasch- und Reinigungsmitteln sollte verbessert werden. Dies gelang im Wesentlichen durch die Verwendung von

Polymeren zur allergen-repulsiven Ausrüstung von Textilien oder harten Haushaltsoberflächen

EP 2 727 985 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von bestimmten Polymeren zur allergen-repulsiven Ausrüstung von Textilien oder harten Haushaltsoberflächen.

[0002] Empfindlichkeit auf Allergene ist ein Problem für eine steigende Anzahl von Personen, das sich in den letzten Jahren auch durch das vermehrte Auftreten von Asthma erschwert. Asthmakranke reagieren auf in der Luft vorhandene Allergene besonders empfindlich.

[0003] Allergene führen zu einer übersteigerten Immunreaktion des menschlichen oder auch tierischen Körpers. Allergiereaktionen treten beim Kontakt von Allergenen mit insbesondere dem menschlichen Organismus auf und können auf verschiedene Arten hervorgerufen werden, insbesondere über die Inhalation von in der Luft befindlichen Allergenen oder durch direkten Kontakt des Allergens mit einer feuchten Oberfläche des menschlichen Körpers, wo sie kleben bleiben und mit dem umgebenden Körpergewebe reagieren. Dies kann zum Beispiel passieren, wenn eine Person im Bett liegt und mit allergenhaltigem Staub, der sich auf dem Kissen oder den Bettdecken befindet, in Kontakt kommt und dieser beispielsweise von den Augen der Person absorbiert wird. Dies führt in der Regel zu einer Allergiereaktion, da die Allergene allmählich von den Schleimhäuten um das Auge absorbiert werden.

[0004] Viele Allergene sind proteinbasierte Moleküle, die aus vielen verschiedenen Quellen stammen können, wobei in Wohnungen eine der häufigsten Quellen für Allergene Staubmilben sind. Hausstaubmilben gedeihen in Teppichen, Polstermöbeln, Bettdecken Möbelbezügen, Vorhängen und dergleichen, aber auch in Kleidungsstücken. Mediziner, die auf die Behandlung von Allergien spezialisiert sind, empfehlen oft die Entfernung dieser Gegenstände aus den Haushalten von Personen, die an Hausstauballergien leiden. Dies ist allerdings oft eine unpraktische und nicht durchführbare Lösung für das Problem von Hausstauballergien.

[0005] Eine andere Methode zum Entfernen von Milbenallergenen aus einem Haushalt ist der Einsatz von Mitteln zum Abtöten der Milben. Die Proteine, welche die Allergiereaktionen hervorrufen, sind jedoch auch in den Körpern toter Milben und in verbleibenden Fäkalien der Milben zu finden, so dass das Abtöten der Milben das Problem nicht löst. Milbenabtötungsmittel können überdies auch für andere Organismen giftig oder zumindest unangenehm sein, so dass ihre Verwendung nicht überall möglich ist.

[0006] Eine wachsende Zahl von Menschen ist allergisch gegen Pollen, also gegen den Blütenstaub von Pflanzen. Besonders häufig verantwortlich für allergische Reaktionen sind neben Gräser- und Getreidepollen auch Pollen von Bäumen wie Hasel, Erle, Buche, Eiche, Esche, Hainbuche, Kiefer, Pappel, Ulme, Weide und Birke sowie einiger Kräuter, wie Wegerich, Brennnessel, Beifuß, Ampfer und Ambrosia.

[0007] Eine Methode zum Neutralisieren von Allergenen im Haushalt umfasst das Besprühen von Oberflächen mit Zusammensetzungen, welche die Allergene entweder denaturieren oder einfach abdecken. Die denaturierenden Sprays sollen die Proteinmoleküle im Hinblick auf das Verursachen einer Allergiereaktion inaktiv machen. Dies kann durch die Bildung chemischer Komplexe zwischen dem Allergenprotein und der denaturierenden Chemikalie erreicht werden, so dass das Allergen keine Allergiereaktion bei einem Menschen mehr hervorrufen kann. Des Weiteren können Sprays dazu verwendet werden, Allergene oder allergenhaltige Teilchen abzudecken oder einzufangen. Die abgedeckten Allergene werden zu schwer, um in der Luft zu schweben, sinken daher zu Boden und können nicht eingeatmet werden oder auf sonstige Weise mit dem menschlichen Körper in Berührung kommen, und so keine Allergiereaktion verursachen. Diese beiden Ansätze haben sich für Allergiepazienten bisher jedoch nicht als gänzlich zufrieden stellend erwiesen. Allergenneutralisationssprays enthalten in der Regel ein Tannin oder ein verwandtes Polyphenol als Wirkstoffbestandteil. Diese sind für ihre kräftige gelbe Farbe bekannt, so dass sie nicht ohne erhebliches Risiko der Fleckenbildung auf textile Oberflächen gesprüht werden können. Materialien zum Abdecken oder Umschließen allergenhaltiger Materialien, wie Staub, kleben in der Regel an Staub und anderen in der Luft befindlichen Teilchen, wodurch diese zu schwer werden, um in der Luft zu bleiben. Durch das klebrige Spray werden jedoch auch die abgedeckten Teilchen klebrig, was nach deren Absetzen zu Oberflächen führt, die sich klebrig anfühlen. Dies ist beispielsweise bei Bettdecken und Kissen besonders unerwünscht. Außerdem führt das Besprühen einer Oberfläche mit einem klebrigen Material zur verstärkten Anziehung von Staub und anderen in der Luft befindlichen Teilchen auf die Oberfläche, so dass die Oberfläche rascher schmutzig wird.

[0008] Die internationale Patentanmeldung WO 99/115206 beschreibt Deaktivierungszusammensetzungen für Staubmilbenallergene, die eine große Menge an Deaktivierungsverbindungen umfassen. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 02/28179 A1 sind Stärke, Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, Polyacrylsäuren, Polyethylenglykole mit Molmassen über 5000, Polyethylen, Polypropylenglykole mit Molmassen über 8000, die Polyquaternium-Verbindungen 1 bis 14 und Polyvinylpyrrolidon als allergen-neutralisierende Wirkstoffe bekannt. Die internationale Patentanmeldung WO 02/28187 A1 offenbart Mittel, die allergen-neutralisierende Metallionen wie Zn, Sn, Mg, Ca, Mn, Ti, Fe, Co und/oder Ni und zusätzlich gegebenenfalls Polyphenolverbindungen, Wasserstoffperoxid, Salicylsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Glykolsäure, Ascorbinsäure, Gallussäure und/oder Gluconsäure enthalten. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 03/006030 A1 ist die allergen-neutralisierende Wirkung von Salzen, wie Aluminium-, Kalzium- und/oder Magnesiumsulfat,-nitrat und/oder -chlorid, bekannt. Die europäische Patentan-

meldung EP 1 550 705 betrifft Mittel, die allergen-neutralisierende Polysaccharidderivate enthalten. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 2004/007658 A2 sind allergenbindende Lectine bekannt. Das Patent US 6 013 139 offenbart zur Allergenentfernung geeignete wässrige Teppichreinigungslösungen, die bestimmte Mengen an Natriumtripolyphosphat, Borsäure, Natriumhydrogencarbonat, Ethanol, Isopropanol, Natriumborat oder -tetraborat, und Wasserstoffperoxid enthalten. Aus der Patentanmeldung CA 2 329 296 A1 ist ein Verfahren zum Immobilisieren von Allergenen durch das In-Kontakt-Bringen mit einem wässrigen Mittel enthaltend wasserlösliches oder -dispergierbares Polymer und wasserlösliches oder -dispergierbares flüchtiges Lösungsmittel bekannt, wobei das Polymer aus den Polysacchariden, Polycarboxylaten, Polystyrolsulfaten, Acrylatpolymeren, gegebenenfalls ethylierten und propoxylierten Polyethylenimin, Polyvinylpyrrolidon, Methylvinylethern und Polyvinylalkoholen sowie deren Mischungen ausgewählt wird; das Mittel wird auf eine mit Allergenen belegte Oberfläche aufgesprüht und trocknen gelassen. Die Patentanmeldung US 2002/0176854 A1 offenbart die allergenprotein-spaltende Wirkung von Proteasen vom Subtilisin-Typ. Die Patentanmeldung GB 2 300 122 A offenbart ein Mittel zum Abdecken und Umschließen von Staubmilbenallergenen, das Polysaccharid enthält.

[0009] Bei Kleidungsstücken, insbesondere wenn sie auf dem Körper getragenen werden, ist das Aufbringen von denaturierenden Sprays oder von allergen-immobilisierenden Wirkstoffen auf ihre bereits mit Allergenen belegten Oberfläche unangenehm für den Träger des Textils, führt außerdem zu in der Regel sichtbaren Veränderungen der Textilloberfläche und ist daher keine annehmbare Lösung zur Vermeidung oder Verringerung von Allergien.

[0010] Überraschend wurde gefunden, dass Oberflächen, die mit bestimmten polymeren Wirkstoffen in Kontakt gebracht wurden, anschließend mit den Oberflächen in Kontakt kommende Allergene so effektiv abstoßen, dass ihre Wirkung auf den Organismus von Allergikern deutlich reduziert ist.

[0011] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Polymeren, ausgewählt aus Polyvinylamin, Poly-N-Vinylformamid, den Copolymeren aus Vinylamin und N-Vinylformamid, und Cellulosederivaten, die erhältlich sind durch Alkylierung und gegebenenfalls zusätzliche Hydroxyalkylierung von Cellulose, und Mischungen aus zweien oder mehreren von diesen, zur allergen-repulsiven Ausrüstung von Textilien oder harten Haushaltsoberflächen.

[0012] Die mittlere Molmasse (Gewichtsmittel) der erfindungsgemäß eingesetzten Polyvinylamine, Poly-N-Vinylformamide, und/oder Copolymeren aus Vinylamin und N-Vinylformamid liegt vorzugsweise im Bereich von 1.000 g/mol bis 1.000.000 g/mol, insbesondere von 5.000 g/mol bis 500.000 g/mol und besonders bevorzugt im Bereich von 10.000 g/mol bis 400.000 g/mol. Wenn das Polymer nicht vollständig aus Vinylamin-Monomeren

aufgebaut ist (entsprechend einem vollständig hydrolysierten Poly-N-Vinylformamid), weist es vorzugsweise die Monomere Vinylamin und N-Vinylformamid in Molverhältnissen von 99:1 bis 80:20, insbesondere 98:2 bis 93:7 auf. Polymerisationsprodukte von N-Vinylformamid und vollständige oder teilweise hydrolysierte Derivate davon (Polyvinylamine oder Copolymere aus Vinylamin und N-Vinylformamid) sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Lupamin® kommerziell erhältlich.

[0013] Erfindungsgemäß bevorzugte Cellulosederivate sind solche, in denen die Cellulose mit C₁- bis C₁₀-Gruppen, insbesondere C₁- bis C₃-Gruppen und besonders bevorzugt mit Methylgruppen alkyliert ist. Sie können gewünschtenfalls zusätzlich C₂- bis C₁₀-Hydroxyalkylgruppen, insbesondere C₂- bis C₃-Hydroxyalkylgruppen, tragen. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung von Cellulose mit entsprechenden Alkylierungsmitteln, beispielsweise Alkylhalogeniden oder Alkylsulfaten, und gewünschtenfalls anschließende Umsetzung mit entsprechenden Alkylenoxiden, wie beispielsweise Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, erhalten werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind im Cellulosederivat gemittelt 1 bis 2,5, insbesondere 1,2 bis 2 Alkylgruppen und, wenn vorhanden, 0,2 bis 1,5, insbesondere 0,5 bis 1 Hydroxyalkylgruppen pro Anhydroglykose-monomereinheit enthalten. Die mittlere Molmasse (Gewichtsmittel) der erfindungsgemäß eingesetzten Cellulosederivate liegt vorzugsweise im Bereich von 1.000 g/mol bis 1.000.000 g/mol, insbesondere von 5.000 g/mol bis 500.000 g/mol und besonders bevorzugt im Bereich von 10.000 g/mol bis 150.000 g/mol. Die Bestimmung des Polymerisationsgrads beziehungsweise des Molekulargewichts des schmutzabläsevermögenden Cellulosederivats basiert auf der Bestimmung der Grenzviskositätszahl an hinreichend verdünnten wässrigen Lösungen mittels einem Ubbelohde Kapillarviskosimeter (Kapillare 0c). Unter Verwendung einer Konstanten [H. Staudinger und F. Reincke, "Über Molekulargewichtsbestimmung an Celluloseethern", Liebigs Annalen der Chemie 535, 47 (1938)] und eines Korrekturfaktors [F. Rodriguez und L. A. Goettler, "The Flow of Moderately Concentrated Polymer Solutions in Water", Transactions of the Society of Rheology VIII, 3 17 (1964)] läßt sich hieraus der Polymerisationsgrad sowie unter Einbezug der Substitutionsgrade (DS und MS) das korrespondierende Molekulargewicht berechnen. Cellulosen, die Methylethergruppen und gegebenenfalls zusätzlich Hydroxyalkylethergruppen tragen, sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Methocel® kommerziell erhältlich.

[0014] Die genannten Polymere sind besonders wirksam gegen die Allergene, die mit Pollen, insbesondere Birkenpollen, aber auch anderen geläufigen Allergenen, wie solche von Milben, insbesondere Hausstaubmilben, Kakerlaken und Schimmelpilzen, Tierhaare und Hautschuppen von Katzen oder Hunden und dergleichen und/oder Pilzsporen verbunden sind.

[0015] Die erfindungsgemäße Verwendung kann vor-

zugsweise so realisiert werden, dass man ein Waschmittel, welches ein genanntes Polymer enthält, im Rahmen eines maschinellen oder mit der Hand ausgeführten Waschvorgangs auf ein Textil einwirken lässt. Nach dem Ausspülen und Trocknen weist das Textil eine verminderte Bindewirkung gegenüber Allergenen auf, das heißt Allergene, die anschließend auf das Textil gelangen, werden dort nur noch in sehr geringem Umfang festgehalten, so dass sie, beispielsweise beim Tragen des Textils, nicht in Hautkontakt mit dem Allergiker treten können. Dadurch verringert sich die Allergiegefahr für den Träger des Textils. Die erfindungsgemäße Verwendung kann analog auch so realisiert werden, dass man ein Reinigungsmittel, welches ein genanntes Polymer enthält, im Rahmen eines maschinellen oder mit der Hand ausgeführten Reinigungsvorgangs auf eine harte Oberfläche einwirken lässt. Dadurch wird erreicht, dass sich Allergene nur noch in sehr geringem Umfang auf der harten Oberfläche festsetzen können. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Wasch- oder Reinigungsmitteln, die ein genanntes Polymer enthalten, zur allergen-repulsiven Ausrüstung von Textilien oder harten Haushaltsoberflächen.

[0016] Besonders ausgeprägt ist die allergen-repulsive Wirkung der genannten Polymere und der diese enthaltenden Mittel bei der Behandlung von zumindest anteilig aus Baumwolle bestehenden Textilien. Ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der Polymere und der diese enthaltenden Mittel zur allergen-repulsiven Ausrüstung von Textilien, die aus Baumwolle bestehen oder Baumwolle enthalten.

[0017] Ein Mittel zum Waschen von Wäsche oder zum Reinigen von harten Haushaltsoberflächen enthält vorzugsweise 0,001 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% des genannten polymeren Wirkstoffs neben üblichen, mit diesem verträglichen Inhaltsstoffen. Diese Mittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder als Suspensionen beziehungsweise Dispersionen vorliegen können, können außer dem erfindungsgemäß verwendeten Polymer im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die Wasch- und Reinigungsmittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und -katalysatoren, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe, enthalten.

[0018] Die Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen. 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.

[0019] Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonatgruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkylsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

[0020] Derartige Tenside sind in Reinigungs- oder Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten, während Desinfektionsmittel wie auch Mittel zur Reinigung von Geschirr vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tenside, enthalten.

[0021] Ein Wasch- oder Reinigungsmittel 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 Glycindiessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodisuccinate wie Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure und Hydroxyiminodisuccinate, Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure), Lysintetra(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-di-phosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere durch Oxidation von Polysacchariden zugängliche Polycarboxylate, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative mittlere Molekülmasse (hier und im Folgenden: Gewichtsmittel) der Homopolymeren ungesättigter Car-

bonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 g/mol und 200 000 g/mol, die der Copolymeren zwischen 2 000 g/mol und 200 000 g/mol, vorzugsweise 50 000 g/mol bis 120 000 g/mol, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative mittlere Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C₁-C₄-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Polymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleinat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Polymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleinat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C₁-C₄-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Besonders bevorzugt

ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere weisen im Allgemeinen eine relative mittlere Molekülmasse zwischen 1 000 g/mol und 200 000 g/mol, vorzugsweise zwischen 200 g/mol und 50 000 g/mol auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere 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.

[0022] 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.

[0023] Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphosphat, in Betracht. Als wasserunlösliche anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe, wasserdispergierbare Alkalialumosilikate, in Mengen nicht über 25 Gew.-%, vorzugsweise von 3 Gew.-% bis 20 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, Zeolith P sowie Zeolith MAP und gegebenenfalls Zeolith X, 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 liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

[0024] Zusätzlich oder alternativ zum genannten wasserunlöslichen Alumosilikat und Alkalicarbonat können weitere wasserlösliche anorganische Buildermaterialien enthalten sein. Zu diesen gehören neben den Polyphosphaten wie Natriumtriphosphat insbesondere die wasserlöslichen kristallinen und/oder amorphen Alkalisilikat-BUILDER. Derartige wasserlösliche anorganische Buildermaterialien sind in den Mitteln vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% enthalten. Die als Buildermaterialien brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ 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 Na₂O:SiO₂ 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 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 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 den Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5 werden in einer weiteren Ausführungsform eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung solcher Mittel setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist.

[0025] Maschinelle Geschirreinigungsmittel sind vorzugsweise niederalkalisch und enthalten die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (M = Alkaliatom) von 1,5 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Auf den Einsatz der hoch alkalischen Metasilikate als Alkaliträger wird vorzugsweise ganz verzichtet. Das in den Mitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten ist. Je nachdem, welcher pH-Wert letztendlich gewünscht wird, variiert das Verhältnis von eingesetztem Carbonat und eingesetztem Hydrogencarbonat, üblicherweise wird jedoch ein Überschuss an Natriumhydrogencarbonat eingesetzt, so dass das Gewichtsverhältnis zwischen Hydrogencarbonat und Carbonat im allgemeinen 1 : 1 bis 15 : 1 beträgt.

[0026] In einer weiteren Ausführungsform der Mittel zur Reinigung von Geschirr sind in diesen 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Alkalicarbonat und 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

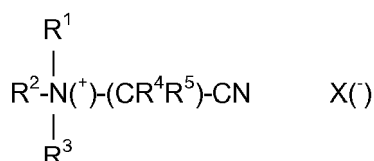
[0027] Als Bleichmittel kommen solche auf Chlorbasis, wie insbesondere Alkalihypochlorit, Dichlorisocyanursäure, Trichlorisocyanursäure und deren Salze, wie auch solche auf Persauerstoffbasis in Frage. Als geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persäure Salze

organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure, Monoperoxyphthalsäure, und Diperdodecandisäure sowie deren Salze wie Magnesiummonoperoxyphthalat, Wasserstoffperoxid und unter den Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, und Wasserstoffperoxid-Einschlußverbindungen, wie H_2O_2 -Harnstoffaddukte, in Betracht. Wasserstoffperoxid kann dabei auch mit Hilfe eines enzymatischen Systems, das heißt einer Oxidase und ihres Substrats, erzeugt werden. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Die Persauerstoffverbindungen können als solche oder in Form dieser enthaltenden Mittel, die prinzipiell alle üblichen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittelbestandteile enthalten können, zu der Wasch- beziehungsweise Reinigungslauge zugegeben werden. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wässriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Falls ein Wasch- oder Reinigungsmittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 25 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt von 7 Gew.-% bis 20 Gew.-% vorhanden, während in Desinfektionsmitteln vorzugsweise von 0,5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, an Persauerstoffverbindungen enthalten sind.

[0028] Als unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernde Verbindung können insbesondere Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure und/oder aliphatische Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, allein oder in Mischungen, eingesetzt werden. Geeignet Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen insbesondere der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate oder -carboxylate beziehungsweise die Sulfon- oder Carbonsäuren von diesen, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyl- oder Lauroxybenzolsulfonat (NOBS beziehungsweise iso-NOBS beziehungsweise LOBS) oder Decanoyloxybenzoat (DOBA), deren formale Kohlensäureesterderivate wie 4-(2-Decanoyloxyethoxycarbonyloxy)-benzolsulfonat (DECOBS), acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol und deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, ins-

besondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose, acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Glucanolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam.

[0029] Zusätzlich zu den Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren bilden, können weitere bleichaktivierende Verbindungen, wie beispielsweise Nitrile, aus denen sich unter Perhydrolysebedingungen Perimidsäuren bilden, vorhanden sein. Dazu gehören insbesondere Aminoacetonitrilderivate mit quaterniertem Stickstoffatom gemäß der Formel



in der R^1 für -H, -CH₃, einen C₂₋₂₄-Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C₁₋₂₄-Alkyl- oder C₂₋₂₄-Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN und -N⁽⁺⁾-CH₂-CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C₁₋₂₄-Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit mindestens einer, vorzugsweise zwei, gegebenenfalls substituierten C₁₋₂₄-Alkylgruppe(n) und gegebenenfalls weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃, -(CH₂CH₂-O)_nH mit n = 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, R^4 und R^5 unabhängig voneinander eine voranstehend für R^1 , R^2 oder R^3 angegebene Bedeutung haben, wobei mindestens 2 der genannten Reste, insbesondere R^2 und R^3 , auch unter Einschluss des Stickstoffatoms und gegebenenfalls weiterer Heteroatome ringschließend miteinander verknüpft sein können und dann vorzugsweise einen Morpholino-Ring ausbilden, und $X^{(-)}$ ein ladungsausgleichendes Anion, vorzugsweise ausgewählt aus Benzolsulfonat, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, den C₉₋₁₅-Alkylbenzolsulfonaten, den C₁₋₂₀-Alkylsulfaten, den C₈₋₂₂-Carbonsäuremethylester-sulfonaten, Sulfat, Hydrogensulfat und deren Gemischen, ist, können eingesetzt werden. Auch sauerstoffübertragende Sulfonylamine und/oder Acylhydrazone können eingesetzt werden.

[0030] Auch die Anwesenheit von bleichkatalysierenden Übergangsmetallkomplexen ist möglich. Diese werden vorzugsweise unter den Cobalt-, Eisen-, Kupfer-, Titan-, Vanadium-, Mangan- und Rutheniumkomplexen ausgewählt. Als Liganden in derartigen Übergangsmetallkomplexen kommen sowohl anorganische als auch organische Verbindungen in Frage, zu denen neben Carboxylaten insbesondere Verbindungen mit primären, sekundären und/oder tertiären Amin- und/oder Alkohol-

Funktionen, wie Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Imidazol, Pyrazol, Triazol, 2,2'-Bispyridylamin, Tris-(2-pyridylmethyl)amin, 1,4,7-Triazacyclononan, 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan, 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-triazacyclododecan, (Bis-((1-methylimidazol-2-yl)-methyl))-(2-pyridylmethyl)-amin, N,N'-(Bis-(1-methylimidazol-2-yl)-methyl)-ethylendiamin, N-Bis-(2-benzimidazolymethyl)-aminoethanol, 2,6-Bis-(bis-(2-benzimidazolymethyl)aminomethyl)-4-methylphenol, N,N,N',N'-Tetrakis-(2-benzimidazolymethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan, 2,6-Bis-(bis-(2-pyridyl-methyl)aminomethyl)-4-methylphenol, 1,3-Bis-(bis-(2-benzimidazolymethyl)aminomethyl)-benzol, Sorbitol, Mannitol, Erythritol, Adonitol, Inositol, Lactose, und gegebenenfalls substituierte Salene, Porphine und Porphyrine gehören. Zu den anorganischen Neutralliganden gehören insbesondere Ammoniak und Wasser. Falls nicht sämtliche Koordinationsstellen des Übergangsmetallzentralatoms durch Neutralliganden besetzt sind, enthält der Komplex weitere, vorzugsweise anionische und unter diesen insbesondere ein- oder zweizählige Liganden. Zu diesen gehören insbesondere die Halogenide wie Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid, und die (NO₂)⁻-Gruppe, das heißt ein Nitro-Ligand oder ein Nitrito-Ligand. Die (NO₂)⁻-Gruppe kann an ein Übergangsmetall auch chelatbildend gebunden sein oder sie kann zwei Übergangsmetallatome asymmetrisch oder η¹-O-verbrücken. Außer den genannten Liganden können die Übergangsmetallkomplexe noch weitere, in der Regel einfacher aufgebaute Liganden, insbesondere ein- oder mehrwertige Anionliganden, tragen. In Frage kommen beispielsweise Nitrat, Acetat, Trifluoracetat, Formiat, Carbonat, Citrat, Oxalat, Perchlorat sowie komplexe Anionen wie Hexafluorophosphat. Die Anionliganden sollen für den Ladungsausgleich zwischen Übergangsmetall-Zentralatom und dem Ligandensystem sorgen. Auch die Anwesenheit von Oxo-Liganden, Peroxo-Liganden und Imino-Liganden ist möglich. Insbesondere derartige Liganden können auch verbrückend wirken, so dass mehrkernige Komplexe entstehen. Im Falle verbrückter, zweikerniger Komplexe müssen nicht beide Metallatome im Komplex gleich sein. Auch der Einsatz zweikerniger Komplexe, in denen die beiden Übergangsmetallzentralatome unterschiedliche Oxidationszahlen aufweisen, ist möglich. Falls Anionliganden fehlen oder die Anwesenheit von Anionliganden nicht zum Ladungsausgleich im Komplex führt, sind in den gemäß der Erfindung zu verwendenden Übergangsmetallkomplex-Verbindungen anionische Gegenionen anwesend, die den kationischen Übergangsmetall-Komplex neutralisieren. Zu diesen anionischen Gegenionen gehören insbesondere Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Sulfat, Chlorat, Perchlorat, die Halogenide wie Chlorid oder die Anionen von Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Oxalat, Benzoat oder Citrat. Beispiele für einsetzbare Übergangsmetallkomplex-Verbindungen sind Mn(IV)₂(μ-O)₃(1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)-di-hexafluorophosphat, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-vinylphenyl)-methyl]-1,2-diaminocyclohexan]-man-

gan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-nitro-phenyl)-methylen]-1,2-diaminocyclohexan]-mangan-(III)-acetat, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methylen]-1,2-phenylendiamin]-mangan-(III)-acetat, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methylen]-1,2-diamino-cyclohexan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxyphenyl)-methylen]-1,2-diaminoethan]-mangan-(III)-chlorid, [N,N'-Bis[(2-hydroxy-5-sulfonatophenyl)-methylen]-1,2-diaminoethan]-mangan-(III)-chlorid, Mangan-oxalato-komplexe, Nitropentammin-cobalt(III)-chlorid, Nitropentammin-cobalt(III)-chlorid, Hexammincobalt(III)-chlorid, Chloropentammin-cobalt(III)-chlorid sowie der Peroxo-Komplex $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_4$.

[0031] Als in den Wasch- oder Reinigungsmitteln gegebenenfalls enthaltene Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Xylanasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Peroxidasen sowie Oxidasen beziehungsweise deren Gemische in Frage, wobei der Einsatz von Protease, Amylase, Lipase und/oder Cellulase besonders bevorzugt ist. Der Anteil beträgt vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 1 Gew.-%. Die Enzyme können in üblicher Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein oder als konzentrierte, möglichst wasserfreie Flüssigformulierungen eingearbeitet werden.

[0032] Geeignete Vergrauungsinhibitoren beziehungsweise soil-release-Wirkstoffe sind Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose und Methyl-Carboxymethylcellulose. Vorzugsweise wird NatriumCarboxymethylcellulose eingesetzt. Zu den üblicherweise eingesetzten Soil-release-Wirkstoffen gehören Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten. Der Anteil an Vergrauungsinhibitoren und/oder soil-release-Wirkstoffen in den Mitteln liegt im allgemeinen nicht über 2 Gew.-% und beträgt vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%.

[0033] Als optische Aufheller für insbesondere Textilien aus Cellulosefasern (zum Beispiel Baumwolle) können in Waschmitteln beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten sein. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-diphenyl anwesend sein, zum Beispiel 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyl. Auch Gemische von Aufhellern können verwendet werden. Für Polyamidfasern eignen sich besonders gut Aufheller vom Typ der 1,3-Diaryl-2-pyrazoline, beispielsweise 1-(p-Sulfoamoylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen. Der Gehalt des Mittels an optischen Aufhellern beziehungsweise Aufhellergemischen liegt im allgemeinen nicht über 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%. In einer bevor-

zugten Ausführungsform der Erfindung ist das Mittel frei von derartigen Wirkstoffen.

[0034] Zu den in insbesondere Waschmitteln einsetzbaren üblichen Schaumregulatoren gehören beispielsweise Polysiloxan-Kieselsäure-Gemische, wobei die darin enthaltene feinteilige Kieselsäure vorzugsweise silanisiert oder anderweitig hydrophobiert ist. Die Polysiloxane können sowohl aus linearen Verbindungen wie auch aus vernetzten Polysiloxan-Harzen sowie aus deren Gemischen bestehen. Weitere Entschäumer sind Paraffinkohlenwasserstoffe, insbesondere Mikroparaffine und Paraffinwachse, deren Schmelzpunkt oberhalb 40 °C liegt, gesättigte Fettsäuren beziehungsweise Seifen mit insbesondere 20 bis 22 C-Atomen, zum Beispiel Natriumbehenat, und Alkalisalze von Phosphorsäuremono- und/oder -dialkylestern, in denen die Alkylketten jeweils 12 bis 22 C-Atome aufweisen. Unter diesen wird bevorzugt Natriummonoalkylphosphat und/oder -dialkylphosphat mit C_{16} - bis C_{18} -Alkylgruppen eingesetzt. Der Anteil der Schaumregulatoren kann vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% betragen.

[0035] Die Mittel können Wasser als Lösungsmittel enthalten. Zu den in den Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diöle 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 Mitteln in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorhanden.

[0036] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, enthalten.

[0037] Die Herstellung fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei thermisch empfindliche Inhaltsstoffe gegebenenfalls später getrennt zugesetzt werden.

[0038] Mittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

[0039] Die Mittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen,

Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung der thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere Enzyme, Bleichmittel und bleichaktivierende Wirkstoffe zu rechnen sind, hergestellt werden können. Zur Herstellung von Mitteln mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt.

[0040] Zur Herstellung von Mitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, dass man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Pressdrücken im Bereich von $200 \cdot 10^5$ Pa bis $1\,500 \cdot 10^5$ Pa verpresst. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeit von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm.

Beispiel

[0041] Die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Polymere wurden in jeweils 1 gew.-%iger Lösung auf Lämpchen aus Baumwolle zwangsappliziert, die Lämpchen wurden getrocknet und anschließend mit gleichen Mengen von Birkenpollen bestäubt. Nach kurzem Abschütteln der lose anhaftenden Pollen wurden die adherierten Pollenallergene mittels eines ELISA-Tests bestimmt. Angegeben sind die Mengen an adheriertem Pollenallergen im Vergleich zu der Menge (100 %), die unter den gleichen Bedingungen an dem unbehandelten Lämpchen anhaftete.

Lupamin® 1595	75 %
Lupamin® 9095	85 %
Methocel® A40M	70 %
Methocel® J5MS	85 %

[0042] Lupamin® 1595 ist ein Copolymer aus 95 mol-% Vinylamin und 5 mol-% N-Vinylformamid; Mw 15,000. Lupamin® 9095 ist ein Copolymer aus 95 mol-% Vinylamin und 5 mol-% N-Vinylformamid; Mw 340,000. Methocel® A40M ist eine Methylcellulose mit mittlerem Substitutionsgrad von 1,8 (Viskosität 40 000 mPa.s in 2%-iger wässriger Lösung bei 20 °C), Methocel® J5MS ist eine Hydroxypropyl-methyl-cellulose mit mittlerem Methoxylierungsgrad von 1,3 und mittlerem Hydroxypropylierungsgrad von 0,82 (Viskosität 5 000 mPa.s in 2%-iger wässriger Lösung bei 20 °C).

[0043] Man erkennt, dass die Allergene an die behandelten Lämpchen signifikant geringer als an die unbehan-

delten Lämpchen gebunden worden sind.

Patentansprüche

- Verwendung von Polymeren, ausgewählt aus Polyvinylamin, Poly-N-Vinylformamid, den Copolymeren aus Vinylamin und N-Vinylformamid, und Cellulosederivaten, die erhältlich sind durch Alkylierung und gegebenenfalls zusätzliche Hydroxyalkylierung von Cellulose, und Mischungen aus zweien oder mehreren von diesen, oder von Wasch- oder Reinigungsmitteln, die ein Polymer, ausgewählt aus Polyvinylamin, Poly-N-Vinylformamid, den Copolymeren aus Vinylamin und N-Vinylformamid, und Cellulosederivaten, die erhältlich sind durch Alkylierung und gegebenenfalls zusätzliche Hydroxyalkylierung von Cellulose, und Mischungen aus zweien oder mehreren von diesen, enthalten, zur allergen-repulsiven Ausrüstung von Textilien oder harten Haushaltsoberflächen.
- Verwendung von Polymeren, ausgewählt aus Polyvinylamin, Poly-N-Vinylformamid, den Copolymeren aus Vinylamin und N-Vinylformamid, und Cellulosederivaten, die erhältlich sind durch Alkylierung und gegebenenfalls zusätzliche Hydroxyalkylierung von Cellulose, und Mischungen aus zweien oder mehreren von diesen, oder von Wasch- oder Reinigungsmitteln, die ein Polymer, ausgewählt aus Polyvinylamin, Poly-N-Vinylformamid, den Copolymeren aus Vinylamin und N-Vinylformamid, und Cellulosederivaten, die erhältlich sind durch Alkylierung und gegebenenfalls zusätzliche Hydroxyalkylierung von Cellulose, und Mischungen aus zweien oder mehreren von diesen, enthalten, zur allergen-repulsiven Ausrüstung von Textilien, die aus Baumwolle bestehen oder Baumwolle enthalten.
- Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein Waschmittel, welches das Polymer enthält, im Rahmen eines maschinellen oder mit der Hand ausgeführten Waschvorgangs auf ein Textil einwirken lässt, oder dass man ein Reinigungsmittel, welches das Polymer enthält, im Rahmen eines maschinellen oder mit der Hand ausgeführten Reinigungsvorgangs auf eine harte Oberfläche einwirken lässt.
- Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel 0,001 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% des polymeren Wirkstoffs enthält.
- Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel zusätzlich Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und katalysatoren,

wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren oder weitere Hilfsstoffe enthält.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mittlere Molmasse (Gewichtsmittel) der Polyvinylamine, Poly-N-Vinylformamide, und/oder Copolymere aus Vinylamin und N-Vinylformamid im Bereich von 1.000 g/mol bis 1.000.000 g/mol, insbesondere von 5.000 g/mol bis 500.000 g/mol liegt. 5
10

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer die Monomere Vinylamin und N-Vinylformamid in Molverhältnissen von 99:1 bis 80:20, insbesondere 98:2 bis 93:7 aufweist. 15

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Cellulosederivate solche sind, in denen die Cellulose mit C₁- bis C₁₀-Gruppen, insbesondere C₁- bis C₃-Gruppen alkyliert ist und die gewünschtenfalls zusätzlich C₂- bis C₁₀-Hydroxyalkylgruppen, insbesondere C₂- bis C₃-Hydroxyalkylgruppen, tragen. 20
25

9. Verwendung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mittlere Molmasse (Gewichtsmittel) der Cellulosederivate im Bereich von 1.000 g/mol bis 1.000.000 g/mol, insbesondere von 5.000 g/mol bis 500.000 g/mol liegt. 30

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Allergene mit Pollen, insbesondere Birkenpollen, oder mit Milben, Kakelaken, Tierhaaren und/oder Pilzsporen verbunden sind. 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

- WO 99115206 A [0008]
- WO 0228179 A1 [0008]
- WO 0228187 A1 [0008]
- WO 03006030 A1 [0008]
- EP 1550705 A [0008]
- WO 2004007658 A2 [0008]
- US 6013139 A [0008]
- CA 2329296 A1 [0008]
- US 20020176854 A1 [0008]
- GB 2300122 A [0008]