

(19)



(11)

EP 2 977 506 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.01.2016 Patentblatt 2016/04

(51) Int Cl.:
D06M 15/263 ^(2006.01) **D06M 15/356** ^(2006.01)
C11D 3/37 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **15177179.7**

(22) Anmeldetag: **17.07.2015**

(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
Benannte Validierungsstaaten:
MA

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

(72) Erfinder:
• **LUNEAU, Benoit**
40885 Ratingen (DE)
• **BODE, Nicole**
40212 Düsseldorf (DE)
• **MAHNKE, Janice**
42113 Wuppertal (DE)
• **BEDRUNKA, Danuta**
41541 Dormagen (DE)

(30) Priorität: **24.07.2014 DE 102014214488**

(54) **SILOXANGRUPPEN-HALTIGE COPOLYMERE ALS HYDROPHOBIERENDE WIRKSTOFFE
ZUR AUSTRÜSTUNG VON TEXTILIER MATERIALIEN UND WASCHZUSAMMENSETZUNG
ENTHALTEND DAS SELBE**

(57) Vorgeschlagen wird die Verwendung von siloxangruppen-haltigen Copolymeren zur hydrophoben Ausrüstung textiler Oberflächen, insbesondere von Textilien aus Baumwolle oder mit Baumwollanteil, und Wasch- oder Wäschebehandlungsmittel, die solche siloxangruppen-haltigen Copolymere enthalten.

EP 2 977 506 A1

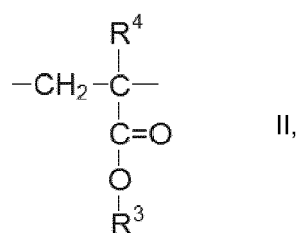
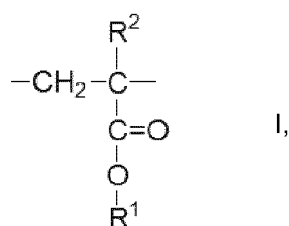
Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter polymerer siloxangruppen-haltiger Wirkstoffe zur hydrophoben Ausrüstung textiler Oberflächen, insbesondere von Textilien aus Baumwolle oder mit Baumwollanteil, und Wasch- und Wäschebehandlungsmittel, die solche polymeren Wirkstoffe enthalten.

[0002] Baumwolle und Textilien, die aus ihr gefertigt sind oder einen Baumwollanteil enthalten, sind sehr hydrophil und können innerhalb von Sekunden signifikante Wassermengen absorbieren. Für spezielle Anwendungen, wie beispielsweise als Funktionstextilien, ist eine Baumwollausrüstung wünschenswert, welche die Textilien hydrophobiert und im Idealfall regendicht macht.

[0003] Aus ACS Appl. Mater. Interfaces, 2011, 3, 2179-2183 ist bekannt, dass man durch Aufsprühen von Lösungen von poly(SiMA-co-MMA) auf Substrate superhydrophobe Oberflächen erzeugen kann.

[0004] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Copolymeren mit dem Monomerbaustein der allgemeinen Formel I und dem Monomerbaustein der allgemeinen Formel II,



in denen

R¹ für -(CH₂)_nSi(OSi(CH₃)₃)_m(OH)_p(R₅)_q,

R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen,

R⁵ für eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen,

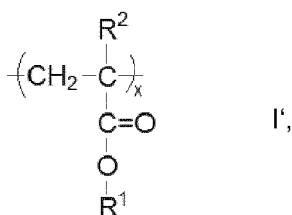
n für eine Zahl von 1 bis 3, und

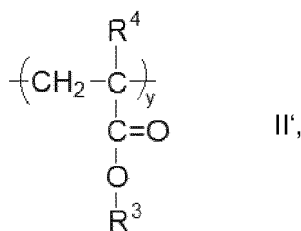
m, p und q unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 3, wobei die Summe m+p+q = 3 beträgt, stehen,

zur hydrophoben Ausrüstung textiler Oberflächen, insbesondere von Textilien aus Baumwolle oder mit Baumwollanteil.

[0005] Vorzugsweise weist die Oberfläche nach der Ausrüstung einen Kontaktwinkel zu Wasser von mindestens 120 °, insbesondere von 140 ° bis 180 ° auf.

[0006] Die genannten Copolymere sind durch radikalische Polymerisation ethylenisch ungesättigter Vorläuferverbindungen der Monomerbausteine der allgemeinen Formeln I und II zugänglich. Sie können die beiden Monomerbausteine der allgemeinen Formeln I und II in statistischer Verteilung enthalten, oder sie weisen aus den Monomerbausteinen I oder II zusammengesetzte Blöcke I' und II' auf,





in denen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die vorgenannte Bedeutung aufweisen und x und y unabhängig voneinander für Zahlen von 2 bis 2000, insbesondere 10 bis 1000 stehen.

[0007] Die siloxangruppen-haltigen Copolymere können neben den Monomerbausteinen I und II gewünschtenfalls weitere aus ethylenisch ungesättigten Verbindungen stammende Monomerbausteine aufweisen. Bevorzugt bestehen sie - von aus üblichen Radikalkettenstarter- und -abbruchverbindungen stammenden Anteilen abgesehen - nur aus den Monomerbausteinen I und II.

[0008] In bevorzugten Copolymeren liegt das Molverhältnis von Monomerbaustein I zu Monomerbaustein II im Bereich von 10:1 bis 1:10, insbesondere von 3:1 bis 1:3 und besonders bevorzugt bei 1:1. Das mittlere Molgewicht (hier und im Folgenden: Gewichtsmittel) des Copolymers liegt vorzugsweise im Bereich von 1000 g/mol bis 5 000 000 g/mol, insbesondere von 2000 g/mol bis 500 000 g/mol.

[0009] Die erfindungsgemäße Verwendung kann in einfacher Weise durch ein Verfahren zur hydrophoben Ausrüstung textiler Oberflächen derart erfolgen, dass man das Copolymer, in Substanz oder als Bestandteil einer flüssigen Zubereitung, wie beispielsweise einer Lösung, Suspension oder Dispersion (in beispielsweise Aceton) auf die textile Oberfläche, insbesondere von Textilien aus Baumwolle oder mit Baumwollanteil, aufbringt, zum Beispiel durch Gießen oder Sprühen, und gewünschtenfalls überschüssiges Material, beispielsweise mit Hilfe eines Tuches oder Schwamms, von der Textiloberfläche entfernt. Dabei bringt man vorzugsweise 0,01 ml bis 1 ml, insbesondere 0,1 ml einer 0,001 gewichtsprozentigen bis 10 gewichtsprozentigen, insbesondere 0,02 gewichtsprozentigen flüssigen Zubereitung, insbesondere Lösung, des Copolymers pro cm^2 der Oberfläche auf, und lässt diese mindestens 30 Minuten einwirken, wobei das Lösungs-, Dispergier- oder Suspensionsmittel der flüssigen Zubereitung gegebenenfalls, vollständig oder teilweise, verdunsten kann. Auch das Eintauchen des Textils in eine genannte flüssige Zubereitung ist möglich. Die erfindungsgemäße Verwendung kann jedoch auch durch die Anwendung eines Wasch- oder Wäschebehandlungsmittels erfolgen, welches das siloxangruppen-haltige Copolymer enthält, und Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahren können unter Einsatz eines solchen Wasch- oder Wäschebehandlungsmittels ausgeübt werden.

[0010] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein insbesondere flüssiges Wasch- oder Wäschebehandlungsmittel, enthaltend ein voranstehend definiertes siloxangruppen-haltiges Copolymer. Vorzugsweise enthält das Mittel 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% des siloxangruppen-haltigen Copolymers, wobei sich hier und im Folgenden die Angaben von Gew.-% auf das gesamte Mittel beziehen. Unter einem Wäschebehandlungsmittel soll hierbei ein Mittel verstanden werden, bei dessen Einsatz nicht wie bei einem Waschmittel die Entfernung von Schmutz im Vordergrund steht, sondern das in erster Linie der Wäschepflege dient, wie zum Beispiel ein im Wäschenachbehandlungsschritt zum Einsatz kommender Weichspüler, oder ein auf die Wäsche aufbringbares Bügelhilfsmittel.

[0011] Durch den Einsatz des Wasch- oder Wäschebehandlungsmittels erfolgt eine Hydrophobierung der Oberfläche, die zu einer anhaltenden Verminderung der Benetzbarkeit der Oberfläche führt. Hierdurch perlen Wassertropfen von der Oberfläche ab und können keine in ihnen enthaltenen Bestandteile, zum Beispiel Schmutzpartikel, auf der Oberfläche ablagern, so dass das Erscheinungsbild der gereinigten Textiloberfläche über einen längeren Zeitraum sauber ist. Diese Effekte sind vorzugsweise über einen längeren Zeitraum nach der Anwendung des Mittels zu beobachten, beispielsweise drei Wochen lang. Dabei wird eine permanente Ausrüstung der Oberfläche jedoch nicht angestrebt. Schließlich soll das zu verwendende Wäschebehandlungsmittel in einer bevorzugten Ausführungsform transparent sein und sich auch zum Versprühen eignen; das zu verwendende Waschmittel soll eine gute Reinigungsleistung aufweisen.

[0012] Die erfindungsgemäße Verwendung kann im Rahmen eines Waschprozesses derart erfolgen, dass man den textilhydrophobierenden Wirkstoff einer waschmittelmittelhaltigen Flotte zusetzt oder vorzugsweise den Wirkstoff als Bestandteil eines Waschmittels in die Flotte einbringt, die das zu behandelnde Textil enthält oder die mit diesem in Kontakt gebracht wird.

[0013] Die erfindungsgemäße Verwendung im Rahmen eines Wäschenachbehandlungsverfahrens kann entsprechend derart erfolgen, dass man den textilhydrophobierenden Wirkstoff der Spülflotte separat zusetzt, die nach dem unter Anwendung eines insbesondere bleichmittelhaltigen Waschmittels erfolgten Waschgang zum Einsatz kommt, oder es als Bestandteil des Wäschenachbehandlungsmittels, insbesondere eines Weichspülers, einbringt. Bei diesem Aspekt der Erfindung kann das vor dem Wäschenachbehandlungsmittel zum Einsatz kommende Waschmittel ebenfalls einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthalten, ist bevorzugt jedoch frei von diesem.

[0014] Der Waschvorgang erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 15 °C bis 60 °C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 20 °C bis 40 °C. Der Waschvorgang erfolgt weiterhin vorzugsweise bei einem pH-Wert von 6 bis 11, besonders bevorzugt bei einem pH-Wert von 7,5 bis 9,5. Die Einsatzkonzentration des oben definierten Carbonsäureesters in der Wasch- oder Wäschenachbehandlungsflotte liegt vorzugsweise im Bereich von 0,03 g/l bis 1 g/l, insbesondere von 0,3 g/l bis 0,5 g/l.

[0015] Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung und des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, den textilhydrophobierenden Wirkstoff als solches einzusetzen; der Wirkstoff kann aber auch in einem Wäschebehandlungsmittel in den Gebrauch durch den Anwender erleichternder Konfektionierungsform vorliegen, zum Beispiel in Abmischung oder granuliert mit Trägersubstanzen, Bindemitteln, Umhüllungsmaterialien, Extrusionshilfsmitteln, Rieselfähigkeitsverbesserern, Stabilisatoren, Lösungsmitteln, Rheologiemodifikatoren und/oder Emulgatoren. Diese Ausführungsform der Erfindung macht es für den Verbraucher in einfacher Weise möglich, die Vorteile der Erfindung durch Einsatz des textilhydrophobierenden Wirkstoffs neben herkömmlichen Wasch- und/oder Wäschenachbehandlungsmitteln nur dann zum Tragen kommen zu lassen, wenn sie erwünscht sind.

[0016] Mittel, die einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff in Form des genannten siloxangruppen-haltigen Copolymers enthalten oder mit diesem zusammen verwendet beziehungsweise in erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, können alle üblichen sonstigen Bestandteile derartiger Mittel enthalten, die nicht in unerwünschter Weise mit dem erfindungswesentlichen Wirkstoff wechselwirken, insbesondere Tensid. Vorzugsweise wird der oben definierte Wirkstoff in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, eingesetzt, wobei sich diese und die folgenden Mengenangaben auf das gesamte Mittel beziehen, wenn nicht anders angegeben.

[0017] Ein Mittel, welches einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthält oder mit diesem zusammen verwendet wird oder im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommt, enthält vorzugsweise Bleichmittel auf Persauerstoffbasis, insbesondere in Mengen im Bereich von 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, sowie gegebenenfalls Bleichaktivator, insbesondere in Mengen im Bereich von 0,3 Gew.-% bis 10 Gew.-%, kann jedoch in einer anderen bevorzugten Ausführungsform auch frei von Bleichmittel und Bleichaktivator sein. Die in Betracht kommenden Bleichmittel sind vorzugsweise die in Waschmitteln in der Regel verwendeten Persauerstoffverbindungen wie Percarbonsäuren, beispielsweise Dodecandipärsäure oder Phthaloylaminoperoxycapronsäure, Wasserstoffperoxid, Alkaliperborat, das als Tetra- oder Monohydrat vorliegen kann, Percarbonat, Perpyrophosphat und Persilikat, die in der Regel als Alkalisalze, insbesondere als Natriumsalze, vorliegen. Derartige Bleichmittel sind in Waschmitteln, welche einen erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff enthalten, vorzugsweise in Mengen bis zu 25 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, vorhanden, wobei insbesondere Percarbonat zum Einsatz kommt. Die fakultativ vorhandene Komponente der Bleichaktivatoren umfasst die üblicherweise verwendeten N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthyldiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natriumnonanoyl- und -isononanoylphenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose, sowie kationische Nitrilderivate wie Trimethylammoniumacetnitril-Salze. Die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Persauerstoffverbindungen bei der Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen beziehungsweise granuliert worden sein, wobei mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylthyldiamin mit gewichtsmittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, und/oder in Teilchenform konfektioniertes Trialkylammoniumacetnitril besonders bevorzugt ist. In Waschmitteln sind derartige Bleichaktivatoren vorzugsweise in Mengen bis zu 8 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

[0018] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäß verwendetes oder im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetztes Mittel nichtionisches Tensid, ausgewählt aus Fettalkylpolyglykosiden, Fettalkylpolyalkoxylaten, insbesondere -ethoxylaten und/oder -propoxylaten, Fettsäurepolyhydroxyamiden und/oder Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukten von Fettalkylaminen, vicinalen Diolen, Fettsäurealkylestern und/oder Fettsäureamiden sowie deren Mischungen, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%.

[0019] Eine weitere Ausführungsform derartiger Mittel umfasst die Anwesenheit von synthetischem Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonatyp, insbesondere Fettalkylsulfat, Fettalkylethersulfat, Sulfofettsäureester und/oder Sulfofettsäuredisalze, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%. Bevorzugt wird das Aniontensid aus den Alkyl- oder Alkenylsulfaten und/oder den Alkyl- oder Alkenylethersulfaten ausgewählt, in denen die Alkyl- oder Alkenylgruppe 8 bis 22, insbesondere 12 bis 18 C-Atome besitzt. Bei diesen handelt es sich üblicherweise nicht um Einzelsubstanzen, sondern um Schnitte oder Mischungen. Darunter sind solche bevorzugt, deren Anteil an Verbindungen mit länger-kettigen Resten im Bereich von 16 bis 18 C-Atomen über 20 Gew.-% beträgt.

[0020] Zu den in Frage kommenden nichtionischen Tensiden gehören die Alkoxyate, insbesondere die Ethoxyate und/oder Propoxyate von gesättigten oder ein- bis mehrfach ungesättigten linearen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxylierungsgrad der Alkohole liegt dabei in der Regel

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

[0021] Nichtionisches Tensid ist in Mitteln, welche einen erfindungsgemäß verwendeten Soil Release-Wirkstoff enthalten, erfindungsgemäß verwendet oder im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten, wobei Mengen im oberen Teil dieses Bereiches eher in flüssigen Waschmitteln anzutreffen sind und teilchenförmige Waschmittel vorzugsweise eher geringere Mengen von bis zu 5 Gew.-% enthalten.

[0022] Die Mittel können stattdessen oder zusätzlich weitere Tenside, vorzugsweise synthetische Aniontenside des Sulfat- oder Sulfonat-Typs, wie beispielsweise Alkylbenzolsulfonate, in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 18 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Als für den Einsatz in derartigen Mitteln besonders geeignete synthetische Aniontenside sind die Alkyl- und/oder Alkenylsulfate mit 8 bis 22 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- oder Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation tragen, zu nennen. Bevorzugt sind die Derivate der Fettalkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigt-kettiger Analoga, der sogenannten Oxoalkohole. Die Alkyl- und Alkenylsulfate können in bekannter Weise durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure, und anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkylsubstituierten Ammoniumbasen hergestellt werden. Zu den einsetzbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören auch die sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, sogenannte Ethersulfate. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 2 bis 30, insbesondere 4 bis 10 Ethylenglykol-Gruppen pro Molekül. Zu den geeigneten Aniontensiden vom Sulfonat-Typ gehören die durch Umsetzung von Fettsäureestern mit Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisation erhältlichen α -Sulfoester, insbesondere die sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die durch formale Verseifung aus diesen hervorgehenden Sulfofettsäuren.

[0023] Als weitere fakultative tensidische Inhaltsstoffe kommen Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuregemischen, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifen geeignet sind. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 Gew.-% bis 100 Gew.-% aus gesättigten C_{12} - C_{18} -Fettsäureseifen und zu bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Vorzugsweise ist Seife in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Insbesondere in flüssigen Mitteln, welche ein erfindungsgemäß verwendetes Polymer enthalten, können jedoch auch höhere Seifenmengen von in der Regel bis zu 20 Gew.-% enthalten sein.

[0024] Gewünschtenfalls können die Mittel auch Betaine und/oder kationische Tenside enthalten, die - falls vorhanden - vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 7 Gew.-% eingesetzt werden. Unter diesen sind die unten diskutierten Esterquats besonders bevorzugt.

[0025] In einer weiteren Ausführungsform enthält das Mittel wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen Builder, insbesondere ausgewählt aus Alkalialumosilikat, kristallinem Alkalisilikat mit Modul über 1, monomerem Polycarboxylat,

polymerem Polycarboxylat und deren Mischungen, insbesondere in Mengen im Bereich von 2,5 Gew.-% bis 60 Gew.-%.

[0026] Das Mittel enthält vorzugsweise 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören insbesondere solche aus der Klasse der Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, sowie der polymeren (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate, 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 5000 g/mol und 200000 g/mol, die der Copolymeren zwischen 2000 g/mol und 200000 g/mol, vorzugsweise 50000 g/mol bis 120000 g/mol, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 g/mol bis 100000 g/mol 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 Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C_3 - C_8 -Carbonsäure und vorzugsweise von einer C_3 - C_4 -Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth-)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C_4 - C_8 -Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C_1 - C_4 -Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Acrylat, und Maleinsäure und/oder Maleinat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylat zu Maleinsäure und/oder Maleat 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 C_1 - C_4 -Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure und/oder Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in dem Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere weisen im Allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 g/mol und 200000 g/mol, vorzugsweise zwischen 3000 g/mol und 10000 g/mol auf. Sie können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Polycarbonsäuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

[0027] Derartige organische Buildersubstanzen sind vorzugsweise in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, Mitteln eingesetzt.

[0028] Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Alumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith NaA und gegebenenfalls NaX, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 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 im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm. 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 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. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portil® im Handel erhältlich. Sie werden im Rahmen der Herstellung bevorzugt als Feststoff und nicht in Form einer Lösung zugegeben. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden

vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ 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 Mitteln, welche einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthalten, 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 von Waschmitteln, welche einen erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff enthalten, eingesetzt. Deren Gehalt an Alkalisilikaten beträgt vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% und insbesondere 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt der Gehalt an Alkalisilikat vorzugsweise 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, beträgt dann vorzugsweise 4:1 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

[0029] Zusätzlich zum genannten anorganischen Builder können weitere wasserlösliche oder wasserunlösliche anorganische Substanzen in den Mitteln, welche einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthalten, mit diesem zusammen verwendet beziehungsweise in erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, enthalten sein. Geeignet sind in diesem Zusammenhang die Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat und Alkalisulfate sowie deren Gemische. Derartiges zusätzliches anorganisches Material kann in Mengen bis zu 70 Gew.-% vorhanden sein. Zusätzlich können die Mittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzyme, Enzymstabilisatoren, Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Aminopolycarbonsäuren, Aminohydroxypolycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren und/oder Aminopolyposphonsäuren, Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, Lösungsmittel und optische Aufheller, beispielsweise Stilbendisulfonsäurederivate. Vorzugsweise sind in Mitteln, welche einen erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff enthalten, bis zu 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% optische Aufheller, insbesondere Verbindungen aus der Klasse der substituierten 4,4'-Bis-(2,4,6-triamino-s-triazinyl)-stilben-2,2'-disulfonsäuren, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle, insbesondere Aminoalkylenphosphonsäuren und deren Salze und bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Schauminhibitoren enthalten, wobei sich die genannten Gewichtsprozent-Angaben jeweils auf gesamtes Mittel beziehen.

[0030] Lösungsmittel, die insbesondere bei flüssigen Mitteln eingesetzt werden können, sind neben Wasser vorzugsweise solche, die wassermischbar sind. Zu diesen gehören die niederen Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol, iso-Propanol, und die isomeren Butanole, Glycerin, niedere Glykole, beispielsweise Ethylen- und Propylenglykol, und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. In derartigen flüssigen Mitteln liegen die erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffe in der Regel gelöst oder in suspensierter Form vor.

[0031] Gegebenenfalls anwesende Enzyme werden vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Protease, Amylase, Lipase, Cellulase, Hemicellulase, Oxidase, Peroxidase oder Mischungen aus diesen ausgewählt. In erster Linie kommt aus Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilzen, gewonnene Protease in Frage. Sie kann in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen werden. Proteasen sind im Handel beispielsweise unter den Namen BLAP®, Savinase®, Esperase®, Maxatase®, Optimase®, Alcalase®, Durazym® oder Maxapem® erhältlich. Die einsetzbare Lipase kann beispielsweise aus Humicola lanuginosa, aus Bacillus-Arten, aus Pseudomonas-Arten, aus Fusarium-Arten, aus Rhizopus-Arten oder aus Aspergillus-Arten gewonnen werden. Geeignete Lipasen sind beispielsweise unter den Namen Lipolase®, Lipozym®, Lipomax®, Lipex®, Amano®-Lipase, Toyo-Jozo®-Lipase, Meito®-Lipase und Diosynth®-Lipase im Handel erhältlich. Geeignete Amylasen sind beispielsweise unter den Namen Maxamyl®, Termamyl®, Duramyl® und Purafect® OxAm handelsüblich. Die einsetzbare Cellulase kann ein aus Bakterien oder Pilzen gewinnbares Enzym sein, welches ein pH-Optimum vorzugsweise im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich von 6 bis 9,5 aufweist. Derartige Cellulasen sind unter den Namen Celluzyme®, Carezyme® und Ecostone® handelsüblich.

[0032] Zu den gegebenenfalls, insbesondere in flüssigen Mitteln vorhandenen üblichen Enzymstabilisatoren gehören Aminoalkohole, beispielsweise Mono-, Di-, Triethanol- und -propanolamin und deren Mischungen, niedere Carbonsäuren, Borsäure beziehungsweise Alkaliborate, Borsäure-Carbonsäure-Kombinationen, Borsäureester, Boronsäurederivate, Calciumsalze, beispielsweise Ca-Ameisensäure-Kombination, Magnesiumsalze, und/oder schwefelhaltige Reduktionsmittel.

[0033] Zu den geeigneten Schauminhibitoren gehören langkettige Seifen, insbesondere Behenseife, Fettsäureamide, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse, Organopolysiloxane und deren Gemische, die darüber hinaus mikrofeine, gegebenenfalls silanierte oder anderweitig hydrophobierte Kieselsäure enthalten können. Zum Einsatz in partikelförmigen

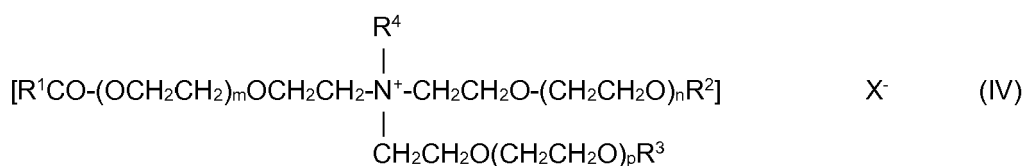
gen Mitteln sind derartige Schauminhibitoren vorzugsweise an granulare, wasserlösliche Trägersubstanzen gebunden.

[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel, in das erfindungsgemäß zu verwendender Wirkstoff eingearbeitet wird, teilchenförmig und enthält bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% Bleichmittel, insbesondere Alkalipercarbonat, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% Bleichaktivator, 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% anorganischen Builder, bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, 10 Gew.-% bis 25 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% nichtionisches Tensid und bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 25 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonat und/oder -hydrogencarbonat.

[0035] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel, in das erfindungsgemäß zu verwendender Wirkstoff eingearbeitet wird, flüssig und enthält 1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 3 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 10 Gew.-% Seife, 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 4 Gew.-% organischen Builder, insbesondere Polycarboxylat wie Citrat, bis zu 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle, wie Phosphonat, und neben gegebenenfalls enthaltenem Enzym, Enzymstabilisator, Farb- und/oder Duftstoff Wasser und/oder wassermischbares Lösungsmittel.

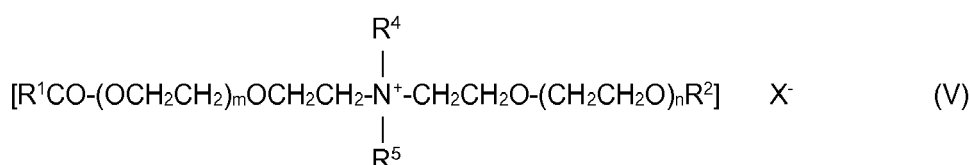
[0036] Bevorzugte Wäschennachbehandlungsmittel, die einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthalten, weisen als wäscheweichmachenden Wirkstoff ein sogenanntes Esterquat auf, das heißt einen quaternierten Ester aus Carbonsäure und Aminoalkohol. Dabei handelt es sich um bekannte Stoffe, die man nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten kann, beispielsweise indem man Triethanolamin in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Fettsäuren partiell verestert, Luft durchleitet und anschließend mit Dimethylsulfat oder Ethylenoxid quaterniert. Auch die Herstellung fester Esterquats ist bekannt, bei der man die Quaternierung von Triethanolaminestern in Gegenwart von geeigneten Dispergatoren, vorzugsweise Fettalkoholen, durchführt.

[0037] In den Mitteln bevorzugte Esterquats sind quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze, die der Formel (IV) folgen,



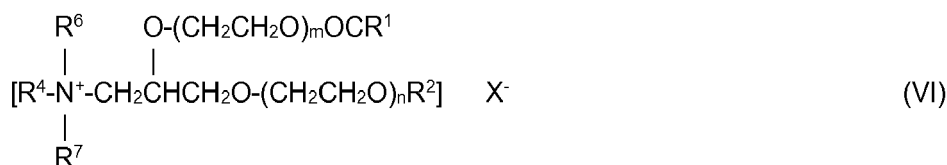
[0038] in der R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R^1CO , R^4 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H}$ -Gruppe m , n und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, q für Zahlen von 1 bis 12 und X für ein ladungsausgleichendes Anion wie Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Typische Beispiele für Esterquats, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, sind Produkte auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallen. Vorzugsweise werden technische $\text{C}_{12/18}$ -Kokosfettsäuren und insbesondere teilgehärtete $\text{C}_{16/18}$ -Talg- beziehungsweise Palmfettsäuren sowie elaidinsäure-reiche $\text{C}_{16/18}$ -Fettsäureschnitte eingesetzt. Zur Herstellung der quaternierten Ester können die Fettsäuren und das Triethanolamin in der Regel im molaren Verhältnis von 1,1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Esterquats hat sich ein Einsatzverhältnis von 1,2 : 1 bis 2,2 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1,9 : 1 als besonders vorteilhaft erwiesen. Die bevorzugt eingesetzten Esterquats stellen technische Mischungen von Mono-, Di- und Triestern mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 1,5 bis 1,9 dar und leiten sich von technischer $\text{C}_{16/18}$ -Talg- bzw. Palmfettsäure (Iodzahl 0 bis 40) ab. Quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (IV), in der R^1CO für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^2 für R^1CO , R^3 für Wasserstoff, R^4 für eine Methylgruppe, m , n und p für 0 und X für Methylsulfat steht, haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen.

[0039] Neben den quaternierten Carbonsäuretriethanolaminestersalzen kommen als Esterquats auch quaternierte Estersalze von Carbonsäuren mit Diethanolalkylaminen der Formel (V) in Betracht,



[0040] in der R¹CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff oder R¹CO, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für ein ladungsausgleichendes Anion wie Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

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



[0042] in der R¹CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff oder R¹CO, R⁴, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für ein ladungsausgleichendes Anion wie Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

[0043] Hinsichtlich der Auswahl der bevorzugten Fettsäuren und des optimalen Veresterungsgrades gelten die für (IV) genannten beispielhaften Angaben sinngemäß auch für die Esterquats der Formeln (V) und (VI). Üblicherweise gelangen die Esterquats in Form 50 bis 90 gewichtsprozentiger alkoholischer Lösungen in den Handel, die auch problemlos mit Wasser verdünnt werden können, wobei Ethanol, Propanol und Isopropanol die üblichen alkoholischen Lösungsmittel sind.

[0044] Esterquats werden vorzugsweise in Mengen von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Wäschennachbehandlungsmittel, verwendet. Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäß verwendeten Wäschennachbehandlungsmittel zusätzlich oben aufgeführte Waschmittelinhaltsstoffe enthalten, sofern sie nicht in unzumutbarer Weise negativ mit dem Esterquat wechselwirken. Bevorzugt handelt es sich um ein flüssiges, wasserhaltiges Mittel.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung von Polymer P1

[0045] 6,00 g Methylmethacrylat, 8,6 g 3-[Tris(trimethylsiloxy)silyl]propyl-methacrylat und 0,06 g Azobis(isobutyronitril) wurden in 50 ml Toluol gelöst, die Reaktionslösung wurde 30 Minuten unter Einleiten von Stickstoff im Ultraschallbad entgast und anschließend für 24 Stunden auf 70°C erwärmt. Anschließend wurden weitere 0,06 g Azobis(isobutyronitril) zugegeben und die Reaktionslösung für weitere 6,5 Stunden bei 70 °C gehalten

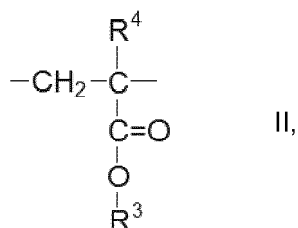
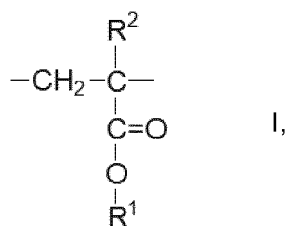
[0046] Molgewicht (Mw) Polymer P1: 700000 g/mol (gemessen mittels GPC in THF (Polystyrol Kalibrierung)).

Beispiel 2

[0047] Baumwolltesttextilien wurden in eine 2 gewichtsprozentige Lösung des in Beispiel 1 hergestellten Polymers P1 eingetaucht. Die Messung des Kontaktwinkels der mit dem Polymer beschichteten Textiloberfläche wurde nach einer Trocknungszeit von 1 Stunde mittels eines Kontaktwinkelmessgeräts DSA 10 (Krüss, Hamburg) durchgeführt. Hierzu wurde ein Wassertropfen mit einem Volumen von 10 µl mittels einer Kapillare auf die beschichtete Oberfläche aufgebracht. Es ergab sich ein Kontaktwinkel von größer als 180°.

Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymeren mit dem Monomerbaustein der allgemeinen Formel I und dem Monomerbaustein der allgemeinen Formel II,



in denen

R^1 für $-(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_m(\text{OH})_p(\text{R}_5)_q$,

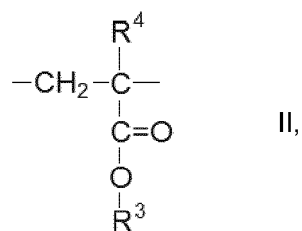
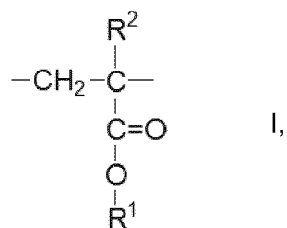
R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen,

R^5 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen,

n für eine Zahl von 1 bis 3, und

m , p und q unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 3, wobei die Summe $m+p+q = 3$ beträgt, stehen, zur hydrophoben Ausrüstung textiler Oberflächen, insbesondere von Textilien aus Baumwolle oder mit Baumwollanteil.

2. Wasch- oder Wäschebehandlungsmittel, enthaltend ein Copolymer mit dem Monomerbaustein der allgemeinen Formel I und dem Monomerbaustein der allgemeinen Formel II,



in denen

R^1 für $-(CH_2)_nSi(OSi(CH_3)_3)_m(OH)_p(R_5)_q$,

R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen,

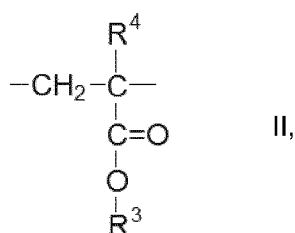
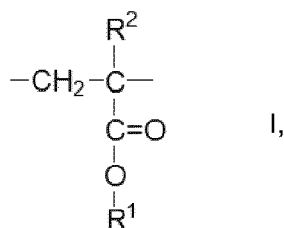
R^5 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen,

n für eine Zahl von 1 bis 3, und

m, p und q unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 3, wobei die Summe $m+p+q = 3$ beträgt, stehen.

3. Mittel nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 0,1 Gew.-% bis 80 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% des Copolymers enthält.

4. Verfahren zur hydrophoben Ausrüstung textiler Oberflächen, wobei man ein Copolymer mit dem Monomerbaustein der allgemeinen Formel I und dem Monomerbaustein der allgemeinen Formel II,



in denen

R^1 für $-(CH_2)_nSi(OSi(CH_3)_3)_m(OH)_p(R_5)_q$,

R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen,

R^5 für eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen,

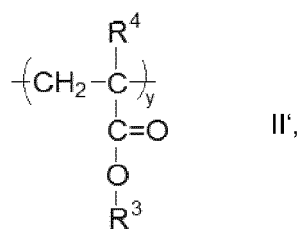
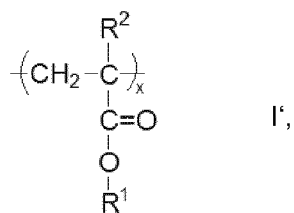
n für eine Zahl von 1 bis 3, und

m, p und q unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 3, wobei die Summe $m+p+q = 3$ beträgt, stehen, in Substanz oder als Bestandteil einer flüssigen Zubereitung, wie einer Lösung, Suspension oder Dispersion, auf die textile Oberfläche, insbesondere von Textilien aus Baumwolle oder mit Baumwollanteil, aufbringt und gewünschtenfalls überschüssiges Material von der Oberfläche entfernt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man 0,01 ml bis 1 ml, insbesondere 0,1 ml einer 0,001 gewichtsprozentigen bis 10 gewichtsprozentigen, insbesondere 0,02 gewichtsprozentigen flüssigen Zubereitung, insbesondere Lösung, des Copolymers pro cm^2 der Oberfläche auf die Oberfläche aufbringt.

6. Verwendung nach Anspruch 1 oder Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Copolymer in einem Wäschebehandlungsmittel in den Gebrauch durch den Anwender erleichternder Konfektionierungsform vorliegt, insbesondere in Abmischung oder granuliert mit Trägersubstanzen, Bindemitteln, Umhüllungsmaterialien, Extrusionshilfsmitteln, Rieselfähigkeitsverbesserern, Stabilisatoren, Lösungsmitteln, Rheologiomodifikatoren und/oder Emulgatoren.

7. Verwendung nach Anspruch 1 oder 6 oder Mittel nach Anspruch 2 oder 3 oder Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Copolymer aus den Monomerbausteinen I oder II zusammengesetzte Blöcke I' und II' aufweist,



in denen x und y unabhängig voneinander für Zahlen von 2 bis 2000, insbesondere 10 bis 1000 stehen.

8. Verwendung, Mittel oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Copolymer nur aus den Monomerbausteinen I und II besteht.
9. Verwendung, Mittel oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Copolymer das Molverhältnis von Monomerbaustein I zu Monomerbaustein II im Bereich von 10:1 bis 1:10, insbesondere von 3:1 bis 1:3 liegt.
10. Verwendung, Mittel oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mittlere Molgewicht des Copolymers im Bereich von 1000 g/mol bis 5 000 000 g/mol, insbesondere von 2000 g/mol bis 500 000 g/mol liegt.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 15 17 7179

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,P	WO 2015/091123 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 25. Juni 2015 (2015-06-25) * Ansprüche 4-6, 9-10 * * Seite 5, Zeile 1 - Zeile 9 * * Seite 18 - Seite 19; Beispiele 1, 2 * -----	2,3,6-10	INV. D06M15/263 D06M15/356 C11D3/37
X	EP 0 918 069 A1 (SHISEIDO CO LTD [JP]) 26. Mai 1999 (1999-05-26) * Absatz [0007] * * Absatz [0050] - Absatz [0051] * * Absatz [0060] * * Seite 14 - Seite 15; Verbindungen B1, C4 * * Absatz [0314] - Absatz [0330] * -----	1,4,5,7,9,10	
X	HA SOO HWANG ET AL: "Facile Fabrication of Transparent Superhydrophobic Surfaces by Spray Deposition", ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES, Bd. 3, Nr. 7, 27. Juli 2011 (2011-07-27), Seiten 2179-2183, XP055193512, ISSN: 1944-8244, DOI: 10.1021/am2004575 * Seite 2180; Tabelle 1 * * Seite 2181, Spalte 2, Absatz 1 * -----	1,4,9,10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			D06M C11D
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		13. Oktober 2015	Rella, Giulia
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 15 17 7179

5

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

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

13-10-2015

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2015091123 A1	25-06-2015	DE 102013226005 A1	18-06-2015
		WO 2015091123 A1	25-06-2015

EP 0918069 A1	26-05-1999	CN 1234817 A	10-11-1999
		DE 69839333 T2	09-07-2009
		EP 0918069 A1	26-05-1999
		KR 20000029722 A	25-05-2000
		US 6326011 B1	04-12-2001
		WO 9854255 A1	03-12-1998

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 2412837 [0028]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- ACS Appl. Mater. Interfaces, 2011, vol. 3, 2179-2183
[0003]