



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 24 008 T2 2006.04.13**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 141 196 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 24 008.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP99/09591**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 963 411.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/40685**

(86) PCT-Anmeldetag: **06.12.1999**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **13.07.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **02.03.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.04.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C11D 3/22 (2006.01)**  
**C11D 3/386 (2000.01)**

(30) Unionspriorität:  
**9900151            05.01.1999        GB**

(73) Patentinhaber:  
**Unilever N.V., Rotterdam, NL**

(74) Vertreter:  
**Lederer & Keller, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:  
**BIJSTERBOSCH, Henri Derk, Bebington,  
Merseyside CH63 3JW, GB; COOKE, Deborah  
Jane, Bebington, Merseyside CH63 3JW, GB;  
JONES, Crhistopher Clarkson, Bebington,  
Merseyside CH63 3JW, GB; WARR, Jonathan  
Frank, Kingston-upon-Thames, Surrey KT1 2BA,  
GB**

(54) Bezeichnung: **WÄSCHEBEHANDLUNG**

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

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

Technisches Gebiet

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein oligomeres oder polymeres Material zur Ablagerung auf einem Gewebe, um das Gewebe zu pflegen und andere Vorteile zu verleihen.

## Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Es ist bekannt, Polysaccharidgummis mit einer  $\beta_{1,4}$ -Verknüpfung (hierin nachstehend als  $\beta$ -1,4-Polysaccharide bezeichnet) als Inhaltsstoffe in Waschmittelzusammensetzungen, beispielsweise Guargummi, zu verwenden, wenn sie als ein Verdickungsmittel in flüssigen Bleichmittelzusammensetzungen verwendet werden.

**[0003]** Es ist ebenso bekannt, verschiedene unterschiedliche Materialien in Wäscheprodukten zur Farbpflege zu verwenden, um beispielsweise das Verblässen der Farbstoffe in dem Gewebe aufgrund wiederholten Waschens zu verringern.

**[0004]** Es ist durch die Anmelder herausgefunden worden, daß überraschenderweise ebenso  $\beta$ -1,4-Polysaccharide in Waschmittelprodukten zur Farbpflege sowie Antiknötchenbildung nützlich sind. Leider bemerkte der Anmelder bei den Niveaus, die für diesen Zweck benötigt werden, einen negativen Punkt hinsichtlich der erhöhten Verfärbung mit speziellen Flecken auf dem Gewebe.

**[0005]** Dieses Problem ist nun durch das Kombinieren der Polysaccharide mit einem Enzym, das zu deren Spaltung fähig ist, überwunden worden.

**[0006]** Techniken zur Verringerung des Molekulargewichts von natürlich vorkommenden Polysacchariden sind in der Technik allgemein bekannt.

**[0007]** Der Abbau von Galactomannanen, Polyuronsäuren und Galactanen durch ein thermisches Verfahren in einer sauerstofffreien Atmosphäre wird in GB-A-1 042 438 beschrieben.

**[0008]** Galactomannane zur Antigelbildung von Lebensmittelprodukten durch Peroxid oder Säurehydrolyse werden in GB-A-1 565 006 beschrieben.

**[0009]** GB-A-834 375 beschreibt ein Verfahren zur Verzögerung des Abbaus von Galactomannanen in heißen wässrigen Systemen durch Einschluß von bestimmten wasserlöslichen Salzen.

**[0010]** Gemäß US-A-2 553 485 können Manno-galactane durch Wärme abgebaut werden, um ihre Haftungseigenschaften zu modifizieren.

**[0011]** Die Säurehydrolyse von teilweise hydratisierten Kohlenhydratgummis bei erhöhten Temperaturen ist der Gegenstand von WO 93/15116.

**[0012]** Der proteolytische Abbau von Tamarindesamenkempolysaccharid wird in US-A-3 480 511 und Ind. J. Technology, Bd. 8, September 1970, H. C. Srivastava et al, S. 347-349 beschrieben.

**[0013]** Eine weitere Nicht-Wäscheverwendung von Polysaccharid mit niedrigem Molekulargewicht wird in GB-A-2 314 840 offenbart. Gemäß dieser Lehre sind die Polysaccharide mit einem Molekulargewicht zwischen 1.000 und 50.000 zum Wundverband oder Peptid/Protein-Binden nützlich.

**[0014]** Sofern es um die Verwendung von Polysacchariden mit niedrigem Molekulargewicht in Produkten auf der Basis von oberflächenaktiven Mitteln geht, offenbart EP-A-367 335 die Verwendung eines kationischen Guargummis mit einem Molekulargewicht von 50.000 bis 100.000.000, vorzugsweise 100.000 bis 500.000, insbesondere 250.000 bis 400.000, um das Gefühl von Hygienestücken, die auf Alkalimetallseifen basieren, zu verbessern. Gemäß EP-A-227-321 wird die Milde der Seifenstücken unter Verwendung eines hydratisierten kationischen, polymeren Polysaccharids mit durchschnittlich 5 bis 6 Saccharideinheiten verbessert. Ein anderes Seifenstück, das ein kationisches Polysaccharid mit einem Molekulargewicht von 1.000 bis 3.000.000, vorzugsweise 2.500 bis 350.000, enthält, wird in US-A-5 064 555 offenbart.

**[0015]** US-A-4 179 382 offenbart einen Textilweichmacher, der ein kationisches Salz umfaßt, das gegebenenfalls ein kationisches Polysaccharid mit beispielsweise einem Molekulargewicht von 220.000 sein kann.

**[0016]** US-A-5 510 052 offenbart Geschirrvorbehandlungszusammensetzungen, die ein Verdickungsmittel, welches ein Polysaccharidgummi sein kann, und ein Enzym umfassen. Jedoch werden keine Enzyme, wie Cellulasen oder Mannanasen, die das Molekulargewicht der Polysaccharide verringern können, erwähnt, und es gibt kein Anzeichen der Verwendung zum Waschen von Gewebe.

**[0017]** Ein Verfahren zur Verstärkung der Fähigkeit eines Polysaccharids, durch ein poröses Medium in wässriger Lösung zu fließen, indem es mit einem Enzym gemischt wird, um hydrolytischen Abbau der Saccharidverknüpfungen zu verursachen, wird in US-A-4 326 037 offenbart.

**[0018]** US-A-5443750 offenbart eine Waschmittelzusammensetzung, die Ton enthält, und das Polymer fungiert als ein Tonflockungsmittel. Wenn das Polymer für die Aktivität des Enzyms anfällig ist, dann würde es offensichtlich abgebaut werden und das Polymer würde aufhören, den Ton auszuflocken.

**[0019]** WO-A-9002790 offenbart eine „stone wash“-Zusammensetzung, die ein Geliemittel enthält. Diese würde nicht gelieren, wenn das Geliemittel für die Aktivität des Enzyms anfällig wäre. Das Ziel scheint hier nicht die Verringerung der Schädigung zu sein.

**[0020]** WO-A-9817770 betrifft Zusammensetzungen zur Erhaltung der Farbe auf Cellulosegeweben. Diese enthalten ein carboxyliertes Polymer. Dies sind Derivate von natürlichen Polymeren und an sich nicht-natürlichen Polymeren. US-A-4610800 offenbart eine Zusammensetzung zur Deblockierung von Abflüssen. Sie enthält sehr hohe Celluloseniveaus, die das Cellulosematerial an dem Punkt angreifen sollen, bei dem sie sich auflösen. Dies würde für die Verwendung an Kleidung nicht geeignet sein und wäre kein Ausgangspunkt zur Betrachtung einer Kleiderpflegezusammensetzung.

**[0021]** US-A-3480511 offenbart eine Zusammensetzung, die für den Abbau von Tamarindematerialien gedacht ist. Sie sagt nichts über Kleiderpflege.

**[0022]** WO-A-9535362 offenbart eine Zusammensetzung, die kein Polysaccharidmaterial in den betrachteten Zusammensetzungen enthält.

**[0023]** WO-A-9527036 offenbart außerdem die Kombination von Tonflockungsmitteln und Enzymen in demselben Produkt. Das Dokument offenbart nicht das Verfahren der vorliegenden Erfindung.

**[0024]** US-A-5126051 offenbart ein Verfahren zur Zersetzung von Spülschlamm.

#### Definition der Erfindung

**[0025]** Daher wird gemäß der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Behandlung eines Gewebes bereitgestellt, welches den Schritt des Kontaktierens des Gewebes in wässriger Lösung mit einer Behandlungszusammensetzung umfaßt, umfassend:

- a) einen natürlich vorkommenden Polysaccharidgummi mit einer beta-1-4-Verknüpfung, wobei dieser Gummi aus Galactomannan, Glucomannan, Xanthan, Xyloglucan und Gemischen davon ausgewählt ist;
- b) ein Enzym, das dieses Polysaccharid spaltet, und
- c) ein oberflächenaktives Mittel,

wobei die Zusammensetzung frei von einem Erweichungston und 0,005 bis 20% Flockungsmittel ist, das ein Guargummi ist.

#### Ausführliche Beschreibung der Erfindung

##### Zusammensetzungen

**[0026]** Die Menge des Polysaccharidgummis beträgt vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% der Behandlungszusammensetzung vor der Verdünnung in Waschflüssigkeit. In Bezug auf das Gewicht der Behandlungszusammensetzung beträgt die Menge des Enzyms ebenso vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-% des kommerziell gelieferten Materials. Derartige kommerzielle Materialien enthalten normalerweise 1 bis 10 Gew.-% des Materials des aktiven Enzyms.

**[0027]** Das Polysaccharid wird aus Galactomannan (beispielsweise abgeleitet aus Johannisbrotgummi oder Guargummi), Glucomannan (beispielsweise Konjacglucomannan), Xanthan und Xyloglucan (beispielsweise Tamarindexyloglucan) und Gemischen davon ausgewählt.

**[0028]** Einige bevorzugte Enzyme, die diese Eigenschaft aufweisen sollen, sind die Cellulasen, wie die, die unter den Markennamen Celluzyme, Endolase, Carezyme, Clarinase und Puradax verkauft werden, sowie Mannanasen.

**[0029]** Das Enzym umfaßt ein oder mehrere Enzymtypen, die aus denen ausgewählt sind, die zur Spaltung des Polysaccharids fähig sind. Ob das Enzym diese Fähigkeit hat oder nicht kann durch einen einfachen Assay gemäß dem folgenden Protokoll zur Messung des Viskositätsabfalls des Polysaccharids in Lösung bestimmt werden:

- (i) Herstellen einer 1,5%igen Lösung von Polysaccharid bei gewünschtem pH. Rollen auf der Flaschenwalze über Nacht.
- (ii) Abwiegen von 50 g der Lösung in saubere 120-ml-Glasgefäße. Plazieren im Schüttelbad bei 40°C zur Äquilibrierung.
- (iii) Herstellen der Stammlösung des Enzyms und Zugeben von insgesamt 1 ml (die genug Enzym enthält, um die Gesamtkonzentration zwischen 1 und 20 mg/l herzustellen) zu der 50 g Polysaccharidlösung. Schütteln der Flasche zur Mischung der Lösungen. Rühren bei 150 U/min für 30 min bei 40°C. Stoppen der Reaktion durch Zugabe von ausreichend 50%igem Natriumhydroxid, um den pH auf 12 bis 12,5 zu bringen.
- (iv) Halten der Lösungen bei 40°C und Messen der Viskosität auf dem Haake VT500 Viskosimeter. Die Enzymaktivität wird durch einen signifikanten Viskositätsabfall der Polymerlösung durch Enzymbehandlung angezeigt.

**[0030]** Der Wirkstoff in den Zusammensetzungen ist vorzugsweise ein oberflächenaktives Mittel oder ein Gewebekonditioniermittel. Es kann mehr als ein Wirkstoff einbezogen werden. Für einige Anwendungen kann ein Gemisch aus Wirkstoffen verwendet werden.

**[0031]** Die Zusammensetzungen, die gemäß der Erfindung verwendet werden, können in jeder physikalischen Form vorliegen, beispielsweise ein Feststoff, wie ein Pulver oder Körnchen, eine Tablette, ein Feststoffstück, eine Paste, Gel oder Flüssigkeit, insbesondere eine Flüssigkeit auf Wasserbasis.

**[0032]** Die Zusammensetzungen, die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind vorzugsweise Waschzusammensetzungen, insbesondere Hauptwaschzusammensetzungen (Gewebewaschen) oder Weichspülzusammensetzungen. Die Hauptwaschzusammensetzungen können einen Gewebeweichmacher umfassen und die Weichspülzusammensetzungen können oberflächenaktive Verbindungen, insbesondere nicht-ionische oberflächenaktive Verbindungen, wenn geeignet, umfassen.

**[0033]** Die Waschmittelzusammensetzungen, die gemäß der Erfindung verwendet werden, enthalten eine oberflächenaktive Verbindung (oberflächenaktives Mittel), die aus Seife- und Nicht-Seife-, anionischen, kationischen, nicht-ionischen, amphoteren und zwitterionischen oberflächenaktiven Verbindungen und Gemischen davon ausgewählt werden kann. Viele geeignete oberflächenaktive Verbindungen sind verfügbar und werden vollständig in der Literatur, beispielsweise in „Surface-Active Agents and Detergents“, Bd. I und II, von Schwartz, Perry und Berch, beschrieben.

**[0034]** Die bevorzugten reinigungsaktiven Verbindungen, die verwendet werden können, sind Seifen und synthetische, anionische und nicht-ionische Nicht-Seife-Verbindungen.

**[0035]** Die Zusammensetzungen können lineares Alkylbenzensulfonat, insbesondere lineare Alkylbenzensulfonate mit einer Alkylkettenlänge von C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub> enthalten. Es ist bevorzugt, daß das Niveau des linearen Alkylbenzensulfonats 0 bis 30 Gew.-%, stärker bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, am stärksten bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% beträgt.

**[0036]** Die Zusammensetzungen können andere anionische oberflächenaktive Mittel in Mengen zusätzlich zu den oben zitierten Prozentsätzen enthalten. Geeignete anionische oberflächenaktive Mittel sind dem Fachmann allgemein bekannt. Beispiele umfassen primäre und sekundäre Alkylsulfate, insbesondere primäre C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate; Alkylethersulfate; Olefinsulfonate; Alkylxylylsulfonate; Dialkylsulfosuccinate; und Fettsäureestersulfonate. Natriumsalze sind im allgemeinen bevorzugt.

**[0037]** Die Zusammensetzungen können ebenso nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel enthalten.

Nicht-ionische oberflächenaktive Mittel, die verwendet werden können, umfassen die primären und sekundären Alkoholethoxylate, insbesondere die aliphatischen C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkohole, die mit durchschnittlich 1 bis 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol ethoxyliert sind, und stärker bevorzugt die primären und sekundären aliphatischen C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohole, die mit durchschnittlich 1 bis 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol ethoxyliert sind. Nicht-ethoxylierte nicht-ionische oberflächenaktive Mittel umfassen Alkylpolyglycoside, Glycerolmonoether und Polyhydroxyamide (Glucamid).

**[0038]** Es ist bevorzugt, daß das Niveau des nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-%, am stärksten bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% beträgt.

**[0039]** Es ist ebenso möglich, bestimmte kationische oberflächenaktive Mittel auf Monoalkylbasis einzubeziehen, die in Hauptwaschzusammensetzungen für Gewebe verwendet werden können. Kationische oberflächenaktive Mittel, die verwendet werden können, umfassen quartäre Ammoniumsalze der allgemeinen Formel R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup>, wobei die R-Gruppen lange oder kurze Kohlenwasserstoffketten sind, typischerweise Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder ethoxylierte Alkylgruppen, und X ein Gegenion ist (beispielsweise Verbindungen, wobei R<sub>1</sub> eine C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylgruppe, vorzugsweise eine C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>- oder C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylgruppe ist, R<sub>2</sub> eine Methylgruppe ist, und R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub>, die gleich oder verschieden sein können, Methyl- oder Hydroxyethylgruppen sind); und kationische Ester (beispielsweise Cholinester).

**[0040]** Die Wahl der oberflächenaktiven Verbindung (oberflächenaktives Mittel) und der vorhandenen Menge wird von der beabsichtigten Verwendung der Waschmittelzusammensetzung abhängen. In Gewebewaschzusammensetzungen können verschiedene oberflächenaktive Systeme ausgewählt werden, wie es dem Fachmann für Handwaschprodukte und für Produkte, die zur Verwendung in unterschiedlichen Typen von Waschmaschinen gedacht sind allgemein bekannt ist.

**[0041]** Die Gesamtmenge des vorhandenen oberflächenaktiven Mittels wird ebenso von der beabsichtigten Endverwendung abhängen und kann so hoch wie 60 Gew.-% beispielsweise in einer Zusammensetzung zum Waschen von Gewebe per Hand sein. In Zusammensetzungen zur Maschinenwäsche von Geweben ist im allgemeinen eine Menge von 5 bis 40 Gew.-% geeignet. Typischerweise werden die Zusammensetzungen mindestens 2 Gew.-% oberflächenaktives Mittel, beispielsweise 2 bis 60%, vorzugsweise 15 bis 40%, am stärksten bevorzugt 25 bis 35% umfassen.

**[0042]** Waschmittelzusammensetzungen, die zur Verwendung in den meisten automatischen Waschmaschinen geeignet sind, enthalten im allgemeinen anionisches Nicht-Seife- oberflächenaktives Mittel oder nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel oder Kombinationen der beiden in irgendeinem geeigneten Verhältnis, gegebenenfalls zusammen mit Seife.

**[0043]** Die Zusammensetzungen werden im allgemeinen, wenn sie als Hauptwaschzusammensetzung verwendet werden, ebenso ein oder mehrere Aufbaustoffe enthalten. Die Gesamtmenge des Aufbaustoffes in den Zusammensetzungen wird typischerweise zwischen 5 und 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 und 60 Gew.-% liegen.

**[0044]** Anorganische Aufbaustoffe, die vorliegen können, umfassen Natriumcarbonat, wenn gewünscht in Kombination mit einem Kristallisationskeim für Calciumcarbonat, wie in GB 1 437 950 (Unilever) offenbart; kristalline und amorphe Alumosilikate, beispielsweise Zeolithe, wie in GB 1 473 201 (Henkel) offenbart; amorphe Alumosilikate, wie in GB 1 473 202 (Henkel) offenbart, und kristalline/amorphe Mischalumosilikate, wie in GB 1 470 250 (Procter & Gamble) offenbart; und Schichtsilikate, wie in EP 164 514B (Hoechst) offenbart. Anorganische Phosphataufbaustoffe, beispielsweise Natrium-orthophosphat, -pyrophosphat und -tripolyphosphat, sind zur Verwendung in dieser Erfindung ebenso geeignet.

**[0045]** Die Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise einen Alkalimetall-, vorzugsweise Natrium-, Alumosilikataufbaustoff. Natriumalumosilikate können im allgemeinen in Mengen von 10 bis 70 Gew.-% (wasserfreie Basis), vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-% aufgenommen werden.

**[0046]** Das Alkalimetallalumosilikat kann entweder kristallin oder amorph oder Gemische davon mit der allgemeinen Formel: 0,8–1,5 Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0,8–6 SiO<sub>2</sub> sein.

**[0047]** Diese Materialien enthalten etwas gebundenes Wasser und sollen eine Calciumionenaustauschkapazität von mindestens 50 mg CaO/g aufweisen. Die bevorzugten Natriumalumosilikate enthalten 1,5 bis 3,5 SiO<sub>2</sub>-Einheiten (in der obigen Formel). Sowohl die amorphen als auch die kristallinen Materialien können ohne

weiteres durch die Reaktion zwischen Natriumsilikat und Natriumaluminat hergestellt werden, wie in der Literatur zur Genüge beschrieben. Geeignete kristalline Natriumalumosilikat-Ionenaustausch-Aufbaustoffe werden beispielsweise in GB 1 429 143 (Procter & Gamble) beschrieben. Die bevorzugten Natriumalumosilikate dieses Typs sind die allgemein bekannten, kommerziell erhältlichen Zeolithe A und X und Gemische davon.

**[0048]** Das Zeolith kann das kommerziell erhältliche Zeolith 4A sein, das derzeit weitläufig in Waschmittelpulvern verwendet wird. Jedoch ist gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung der Zeolithaufbaustoff der in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen aufgenommen wurde, Maximum-Aluminiumzeolith P (Zeolith MAP), wie in EP 384070A (Unilever) beschrieben und beansprucht. Zeolith MAP wird als ein Alkalimetallalumosilikat des Zeolith-P-Typs definiert, das ein Silizium/Aluminium-Verhältnis, welches 1,33 nicht überschreitet, von vorzugsweise zwischen 0,9 und 1,33, und stärker bevorzugt zwischen 0,90 und 1,20 aufweist.

**[0049]** Besonders bevorzugt ist Zeolith MAP mit einem Silizium/Aluminium-Verhältnis, welches 1,07 nicht überschreitet, von stärker bevorzugt etwa 1,00. Die Calciumbindungskapazität von Zeolith MAP beträgt im allgemeinen mindestens 150 mg CaO pro g wasserfreies Material.

**[0050]** Organische Aufbaustoffe, die vorliegen können, umfassen Polycarboxylatpolymere, wie Polyacrylate, Acryl-/Maleincopolymere und Acrylphosphinate; monomere Polycarboxylate, wie Zitate, Gluconate, Oxydisuccinate, Glycerolmono-, -di- und -trisuccinate, Carboxymethyloxysuccinate, Carboxymethyloxymalonate, Dipicolinate, Hydroxyethyliminodiacetate, Alkyl- und Alkenylmalonate und -succinate; und sulfonierte Fettsäuresalze. Diese Liste soll nicht umfassend sein.

**[0051]** Besonders bevorzugte organische Aufbaustoffe sind Zitate, die in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, geeignet verwendet werden; und Acrylpolymere, stärker bevorzugt Acryl-/Maleincopolymere, die in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% geeignet verwendet werden.

**[0052]** Aufbaustoffe, sowohl anorganisch als auch organisch, liegen vorzugsweise in der Form von Alkalimetallsalz, insbesondere Natriumsalz, vor.

**[0053]** Zusammensetzungen, die gemäß der Erfindung verwendet werden, können ebenso geeignet in Bleichsystemen verwendet werden. Gewebewaschzusammensetzungen können wünschenswerterweise Peroxybleichverbindungen, beispielsweise anorganische Persalze oder organische Peroxysäuren, die Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung ergeben können, enthalten.

**[0054]** Geeignete Peroxybleichverbindungen umfassen organische Peroxide, wie Harnstoffperoxid, und anorganische Persalze, wie die Alkalimetallperborate, Percarbonate, Perphosphate, Persilikate und Persulfate. Bevorzugte anorganische Persalze sind Natriumperboratmonohydrat und -tetrahydrat und Natriumpercarbonat.

**[0055]** Besonders bevorzugt ist Natriumpercarbonat mit einer Schutzschicht gegen Destabilisierung durch Feuchtigkeit. Natriumpercarbonat mit einer Schutzschicht, die Natriummetaborat und Natriumsilikat umfaßt, wird in GB 2 123 044B (Kao) offenbart.

**[0056]** Die Peroxybleichverbindung liegt geeignet in einer Menge von 0,1 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 25 Gew.-% vor. Die Peroxybleichverbindung kann zusammen mit einem Bleichaktivator (Bleichpräkursor) verwendet werden, um die Bleichwirkung bei niedrigen Waschttemperaturen zu verbessern. Der Bleichpräkursor liegt geeignet in einer Menge von 0,1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% vor.

**[0057]** Bevorzugte Bleichpräkursoren sind Peroxycarbonsäurepräkursor, stärker bevorzugt Peressigsäurepräkursor und Pernonasäurepräkursor. Besonders bevorzugte Bleichpräkursoren, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind N,N,N',N'-Tetracetylethylendiamin (TAED) und Natriumnoanoyloxybenzensulfonat (SNOBS). Die neuen quartären Ammonium- und Phosphoniumbleichpräkursoren, die in US 4 751 015 und US 4 818 426 (Lever Brothers Company) und EP 402 971A (Unilever) offenbart werden, und die kationischen Bleichpräkursoren, die in EP 284 292A und EP 303 520A (Kao) offenbart werden, sind ebenso von Interesse.

**[0058]** Das Bleichsystem kann entweder durch eine Peroxysäure ergänzt oder ersetzt werden. Beispiele von solchen Persäuren können in US 4 686 063 und US 5 397 501 (Unilever) gefunden werden. Ein bevorzugtes Beispiel ist die Imidoperoxycarbonsäureklasse von Persäuren, die in EP A 325 288, EP A 349 940, DE 382

3172 und EP 325 289 beschrieben wird. Ein besonders bevorzugtes Beispiel ist die Phtalimidoperoxycapronsäure (PAP). Derartige Persäuren liegen geeigneterweise bei 0,1 bis 12%, vorzugsweise 0,5 bis 10% vor.

**[0059]** Ein Bleichstabilisator (Übergangsmetallmaskierungsmittel) kann ebenso vorliegen. Geeignete Bleichstabilisatoren umfassen Ethylendiamintetra-acetat (FDTA), die Polyphosphonate, wie Deques (Markenname) und Nicht-Phosphatstabilisatoren, wie EDDS (Ethylendiamindi-bernsteinsäure). Diese Bleichstabilisatoren sind ebenso zur Fleckenentfernung insbesondere in Produkten, die geringe Niveaus an Bleichspezies oder keine Bleichspezies enthalten, nützlich.

**[0060]** Ein besonders bevorzugtes Bleichsystem umfaßt eine Peroxybleichverbindung (vorzugsweise Natriumpercarbonat gegebenenfalls zusammen mit einem Bleichaktivator) und einen Übergangsmetallbleichkatalysator, wie in EP 458 397A, EP 458 398A und EP 509 787A (Unilever) beschrieben und beansprucht.

**[0061]** Die Zusammensetzungen, die gemäß der Erfindung verwendet werden, können ebenso ein oder mehrere Enzyme enthalten. Geeignete Enzyme umfassen die Proteasen, Amylasen, Cellulasen, Oxidasen, Peroxidasen und Lipasen, die zur Aufnahme in Waschmittelzusammensetzungen verwendbar sind. Bevorzugte proteolytische Enzyme (Proteasen) sind katalytisch aktive Proteinmaterialien, die, wenn vorhanden, Flecken vom Proteintyp wie in Gewebeflecken in einer Hydrolysereaktion abbauen oder verändern. Sie können von irgendeiner geeigneten Abstammung sein, wie pflanzlicher, tierischer, bakterieller oder Hefeabstammung.

**[0062]** Proteolytische Enzyme oder Proteasen von verschiedenen Qualitäten und Abstammungen und mit Aktivität in verschiedenen pH-Bereichen von 4 bis 12 sind erhältlich, und können in der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Beispiele von geeigneten proteolytischen Enzymen sind die Subtiline, die aus verschiedenen Stämmen von *B. Subtilis B. licheniformis* erhalten werden, wie die kommerziell erhältlichen Subtiline Maxatase (Markenname), wie von Gist Brocades N. V., Delft, Holland geliefert, und Alcalase (Markenname), wie von Novo Industri A/S, Kopenhagen, Dänemark geliefert. Besonders geeignet ist eine Protease, die aus einem Stamm von *Bacillus* mit einer maximalen Aktivität durch einen pH-Bereich von 8 bis 12 erhalten wird, wobei dieser kommerziell erhältlich ist, beispielsweise von Novo Industri A/S unter den registrierten Markennamen Esperase (Markenname) und Savinase (Markenname). Die Herstellung dieser und analoger Enzyme wird in GB 1 243 785 beschrieben. Andere kommerzielle Proteasen sind Kazusase (Markenname, erhältlich von Showa-Denko, Japan), Optimase (Markenname von Miles Kali-Chemie, Hannover, Deutschland) und Superase (Markenname, erhältlich von Pfizer aus den USA).

**[0063]** Reinigungsmittelenzyme werden im allgemeinen in Körnchenform in Mengen von etwa 0,1 bis etwa 3,0 Gew.-% eingesetzt. Jedoch kann jede geeignete physikalische Form des Enzyms verwendet werden.

**[0064]** Die Zusammensetzungen, die gemäß der Erfindung verwendet werden, können Alkalimetall-, vorzugsweise Natriumcarbonat, enthalten, um das Reinigungsvermögen erhöhen und die Verarbeitung zu erleichtern. Natriumcarbonat kann geeigneterweise in Mengen zwischen 1 und 60 Gew.-%, vorzugsweise 2 und 40 Gew.-% vorliegen. Jedoch liegen Zusammensetzungen, die wenig oder kein Natriumcarbonat enthalten, ebenso im Umfang der Erfindung.

**[0065]** Der Pulverfluß kann durch die Aufnahme einer kleinen Menge eines Pulverstrukturierungsmittels, beispielsweise einer Fettsäure (oder Fettsäureseife), eines Zuckers, eines Acrylats oder Acrylat/Maleat-Copolymers oder eines Natriumsilikats, verbessert werden. Ein bevorzugtes Pulverstrukturierungsmittel ist Fettsäureseife, die geeigneterweise in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-% vorliegt.

**[0066]** Andere Materialien, die in den Waschmittelzusammensetzungen vorliegen können, umfassen Natriumsilikat; Antivergrauungsmittel, wie Cellulosepolymere; Schmutzablösepolymere; anorganische Salze, wie Natriumsulfat; Schaumkontrollmittel oder Schaumverbesserer, wenn geeignet; proteolytische und lipolytische Enzyme; Farbstoffe, Farbtupfen; Duftstoffe; Schaumregulatoren; fluoreszierende Stoffe und Entkopplungspolymere. Diese Liste soll nicht umfassend sein. Jedoch werden viele von diesen Inhaltsstoffen besser als Wirkstoffgruppen in Materialien gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung bereitgestellt.

**[0067]** Die Waschmittelzusammensetzung wird typischerweise, wenn sie in der Waschflüssigkeit verdünnt wird (während eines typischen Waschkreislaufs), einen pH der Waschflüssigkeit von 7 bis 10,5 für ein Hauptwaschmittel ergeben.

**[0068]** Spezielle Waschmittelzusammensetzungen werden geeigneterweise durch Sprühtrocknen einer Aufschlämmung von kompatiblen, wärmeunempfindlichen Inhaltsstoffen und dann Aufsprühen oder Nachdosieren

der Inhaltsstoffe, die zur Verarbeitung mittels der Aufschlämmung nicht geeignet sind, hergestellt. Der erfahrene Waschmittelformulierer wird keine Entscheidungsschwierigkeiten haben, welche Inhaltsstoffe in die Aufschlämmung einbezogen werden sollen und welche nicht.

**[0069]** Partikuläre Waschmittelzusammensetzungen der Erfindung weisen vorzugsweise eine Schüttdichte von mindestens 400 g/l, stärker bevorzugt mindestens 500 g/l auf. Besonders bevorzugte Zusammensetzungen weisen Schüttdichten von mindestens 650 g/Liter, stärker bevorzugt mindestens 700 g/Liter auf.

**[0070]** Derartige Pulver können entweder durch Nachturmdichtung von sprühgetrocknetem Pulver oder durch vollständige Nichtturmdichtenverfahren, wie Trockenmischen und Granulierung, hergestellt werden; in beiden Fällen kann ein Hochgeschwindigkeitsmischer/Granulator vorteilhaft verwendet werden. Verfahren unter Verwendung von Hochgeschwindigkeitsmischern/Granulatoren werden beispielsweise in EP 340 013A, EP 367 339A, EP 390 251A und EP 420 317A (Unilever) offenbart.

**[0071]** Flüssige Waschmittelzusammensetzungen können durch Vermischen der wichtigen und optionalen Inhaltsstoffe davon in irgendeiner gewünschten Reihenfolge hergestellt werden, um Zusammensetzungen bereitzustellen, die die Komponenten in den erforderlichen Konzentrationen enthalten. Flüssige Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung können ebenso in kompakter Form vorliegen, was bedeutet, daß sie ein geringeres Niveau an Wasser im Vergleich zu einem konventionellen Flüssigwaschmittel enthalten.

**[0072]** Irgendein geeignetes Verfahren kann verwendet werden, um die Verbindungen der vorliegenden Erfindung herzustellen. Insbesondere kann die Polymerisation des Sonnenschutzmittels und/oder SOQ und Polymer, wie in den Beispielen beschrieben, verwendet werden.

#### Behandlung

**[0073]** Die Behandlung des Gewebes mit dem Material der Erfindung kann durch irgendein geeignetes Verfahren, wie Waschen, Einweichen oder Spülen des Gewebes, durchgeführt werden.



## Beispiele 1 und 2: Waschmittelformulierungen

| Komponente                             | Beispiel 1<br>Gew.-% | Beispiel 2<br>Gew.-% |
|----------------------------------------|----------------------|----------------------|
| Na-LAS                                 | 8,68                 | 10,37                |
| nicht-ionisches Mittel, 7EO, verzweigt | 4,55                 | 5,45                 |
| nicht-ionisches Mittel, 3EO, verzweigt | 2,44                 | 2,92                 |
| Seife                                  | 1,12                 | 1,34                 |
| Zeolith A24 (wasserfrei)               | 29,63                | 35,43                |
| Na-Zitrat 2aq                          | 3,49                 | 4,17                 |
| helle Sodaasche                        | 5,82                 | 6,96                 |
| SCMC (68 %)                            | 0,54                 | 0,65                 |
| Antischaumkörnchen                     | 1,70                 | 2,20                 |
| fluoreszierender Zusatzstoff (15 %)    | 1,30                 | -                    |
| PVP (95 %)                             | 0,10                 | 0,60                 |
| SRP (18 %)                             | 1,50                 | 1,50                 |
| Sokalan CP5 (93 %)                     | 1,00                 | 1,00                 |
| Na-Zitrat 2aq                          | -                    | 3,60                 |
| Na-Carbonat                            | -                    | 11,35                |
| Na-Bicarbonat                          | 1,00                 | 4,00                 |
| (Carbonat/29 % Sil-co-Körnchen)        | 5,5                  | -                    |
| TAED-weiß (als Körnchen 83 %)          | 5,5                  | -                    |
| beschichtetes Percarbonat (13,5 avOx)  | 19,00                | -                    |
| Dequest 2047                           | 1,00                 | 1,40                 |
| Sanivase 12.0T 3250 GU/mg              | 0,78                 | 0,78                 |
| Lipolase 100T 187 LU/mg                | 0,12                 | 0,12                 |
| Nebenbestandteile, Feuchtigkeit, Salze | Rest                 | Rest                 |
| GESAMT                                 | 100,00               | 100,00               |

**[0074]** Zu jedem der Beispiele 1 und 2 wurden 3% von Johannisbrotgummi (natürlich) zusammen mit 0,2% Carezyme 1.0T Enzym auf die 100% zugegeben.

## Rohmaterialbeschreibung

| Komponente                            | Beschreibung                                                                      |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Na LAS                                | Natriumsalz, Alkylbenzensulfonat                                                  |
| nicht-ionisches Mittel 7EO, verzweigt | verzweigter C12-C15-Alkohol, ethoxyliert mit durchschnittlich 7 Ethylenoxygruppen |
| nicht-ionisches Mittel 3EO, verzweigt | verzweigter C12-C15-Alkohol, ethoxyliert mit durchschnittlich 3 Ethylenoxygruppen |
| SCMC                                  | Natriumcarboxymethylcellulose                                                     |
| PVP                                   | Polyvinylpyrrolidon                                                               |
| Sokalan CPS                           | Polymeraufbaustoff                                                                |
| Dequest 2047                          | Metallmaskierungsmittel, von Monanto                                              |
| Savinase 12.0T                        | proteolytisches Enzym, von Novo                                                   |
| Lipolase 100T                         | lipolytisches Enzym                                                               |
| Carezyme 1.0T                         | Cellulaseenzym                                                                    |

## Beispiel 3: Vergleichstests

**[0075]** Ausgewaschene, weiße, gewebte, merzerisierte, gebleichte, nicht-fluoreszierende Baumwolle wurde unter unterschiedlichen Bedingungen gewaschen (Kontrolle und Test). Die Formulierungen enthielten 0,5 g/l oberflächenaktives Mittel (50 Gew.-% Synperonic A7 (nicht-ionisch) und 50 Gew.-% Na LAS) in 0,01 M Phosphatpuffer pH = 7,0. Wo es verwendet wird ist LBG = Johannisbrotgummi (3%). Die Gewebe wurden anschließend mit Ton verschmutzt und erneut in denselben Bedingungen nun in der Gegenwart von Enzymen gewaschen, wie in der nachstehenden Tabelle spezifiziert. Vor und nach dem Waschen der Verschmutzung wurde ihr Reflexionsvermögen gemessen. Der Unterschied (Delta R) bei 460 nm ist ein Maß für die Effizienz der Schmutzentfernung. Die Ergebnisse werden nachstehend angegeben.

| Formulierung                       | Delta R (460) |
|------------------------------------|---------------|
| Kontrolle (kein Gummi, kein Enzym) | 23,7          |
| LBG, kein Enzym                    | 8,0           |
| LBG + Celluzyme 200 AU/l           | 21,6          |
| LBG + Mannanase 5 ppm              | 18,6          |
| LBG + Clazinase 5 ppm              | 13,5          |
| LBG + Endolase 5 ppm               | 18,8          |

## Beispiel 4: Vergleichstests

**[0076]** Ausgewaschene, weiße, gewebte, merzerisierte, gebleichte, nicht-fluoreszierende Baumwolle wurde unter unterschiedlichen Bedingungen gewaschen (Kontrolle und Test). Die Formulierungen enthielten 0,5 g/l oberflächenaktives Mittel (50 Gew.-% Synperonic A7 (nicht-ionisch) und 50 Gew.-% Na LAS) in 0,01 M Carbonatpuffer pH = 10,8. LBG wurde gegebenenfalls wie in Beispiel 3 einbezogen. Die Gewebe wurden anschließend mit Ton verschmutzt und erneut in denselben Bedingungen nun in der Gegenwart von Enzymen gewaschen, wie in der nachstehenden Tabelle spezifiziert. Vor und nach dem Waschen der Verschmutzung wurde ihr Reflexionsvermögen gemessen. Der Unterschied (Delta R) bei 460 nm ist ein Maß für die Effizienz der Schmutzentfernung. Die Ergebnisse werden nachstehend angegeben.

| Formulierung                       | Delta R (460) |
|------------------------------------|---------------|
| Kontrolle (kein Gummi, kein Enzym) | 17,8          |
| LBG, kein Enzym                    | 5,1           |
| LBG + Celluzyme 200 AU/l           | 15,4          |
| LBG + Mannanase 5 ppm              | 9,5           |

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung eines Gewebes, welches den Schritt des Kontaktierens des Gewebes in wässriger Lösung mit einer Behandlungszusammensetzung umfaßt, umfassend:

d) einen natürlich vorkommenden Polysaccharidgummi mit einer beta-1-4-Verknüpfung, wobei dieser Gummi aus Galactomannan, Glucomannan, Xanthan, Xyloglucan und Gemischen davon ausgewählt ist;

e) ein Enzym, das dieses Polysaccharid spaltet, und

f) ein oberflächenaktives Mittel,

wobei die Zusammensetzung frei von einem Erweichungston und 0,005 bis 20% Flockungsmittel ist, das ein Guargummi ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Menge des Polysaccharidgummis 0,05 bis 10 Gew.-% der Behandlungszusammensetzung, vorzugsweise 0,1 bis 5%, beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei die Menge des Enzyms 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-% der Behandlungszusammensetzung beträgt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Enzym aus Cellulasen, wie denen, die unter den Markennamen Celluzyme, Endolase, Carezyme, Clarinase und Purdax verkauft werden, und

Mannanasen ausgewählt wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Behandlungszusammensetzung 5 bis 50 Gew.-% oberflächenaktives Mittel umfaßt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen