



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 645 619 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
12.04.2006 Patentblatt 2006/15

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

(21) Anmeldenummer: **05020855.2**

(22) Anmeldetag: **24.09.2005**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(30) Priorität: **05.10.2004 DE 102004048752**

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

(72) Erfinder:
• **Kischkel, Ditmar
40789 Monheim (DE)**
• **Weuthen, Manfred
40764 Langenfeld (DE)**
• **Wachter, Rolf
40595 Düsseldorf (DE)**
• **Schad, Jörg
42781 Haan (DE)**

(54) **Flüssige Tensidmischungen**

(57) Beschrieben werden flüssige wässrige Mittel, die Anionentenside in Abmischung mit Polydiallyldimethylamoniumchlorid bzw. deren Derivaten enthalten, wobei sich diese Mittel zur Herstellung von Flüssigwasch-

mitteln eignen, vorzugsweise für flüssige Colorwaschmittel.

EP 1 645 619 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft flüssige Mittel, die Polydiallyldimethylamonium-Verbindungen sowie anionische Tenside und ggf. Wasser enthalten. Diese Mittel eignen sich zur Verhinderung des Farbtransfers in Waschlaugen und insbesondere eignen sie sich zur Herstellung von Color-Flüssigwaschmittel.

[0002] Color-Flüssigwaschmittel sind eine eigenständige Produktkategorie im Waschmittelmarkt. Sie zeichnen sich gegenüber herkömmlichen Waschmitteln durch einen besonderen Farbschutz der Wäsche aus. Dabei sollen sogenannte Farbtransferinhibitoren eine Übertragung der Farbe von einem Kleidungsstück auf das andere reduzieren. Bekannte und gebräuchliche Transferinhibitoren sind Polyvinylpyrrolidon (PVP) und deren Derivate, wie z.B. PVP-N-Oxid oder PVP-Betaine. Weiterhin wird eine Vielzahl von kationischen Polymeren als Farbtransferinhibitoren aber auch als Farbfixierer in Wasch- und Textilpflegemitteln beschrieben. Dazu gehört auch das Polydiallyldimethylamoniumchlorid. So beschreibt die EP 0 462 806-A2 ein Waschmittel, welches 0,01 bis 50 Gew.-% eines kationischen farbfixierenden Mittels und 1 bis 50 Gew.-% eines nichtionischen Tensids enthält. Dabei wird das Polydiallyldimethylamoniumchlorid als ein geeignetes farbfixierendes Mittel offenbart. In der WO 03/057815 A1 werden feste Granulate beschrieben, die 1 bis 90 Gew.-% eines wasserlöslichen Farbfixierers enthalten. Als geeignete Farbfixierer werden auch Polydiallyldimethylamonium-Verbindungen, insbesondere deren Salze und Copolymere offenbart. Allerdings waren bislang nur feste Mittel bekannt, die Polydiallyldimethylamoniumchlorid in Abmischung mit Aniontensiden enthalten. Flüssige Waschmittelformulierungen, die Polydiallyldimethylamoniumchlorid enthalten, waren bislang frei von Aniontensiden.

[0003] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass es möglich ist, aniontensidhaltige Flüssigwaschmittel mit Polydiallyldialkylamonium-Verbindungen, vorzugsweise den Chloriden stabil zu formulieren. Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher flüssige Mittel, enthaltend a) mind. eine Polydiallyldialkylamonium-Verbindung, b) mind. ein anionisches Tensid und c) mind. 16 Gew.-% Wasser. Vorzugsweise wird als Komponente a) Polydiallyldialkylamoniumchlorid ausgewählt. Dabei sind insbesondere solche Polymere ausgewählt, deren Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 1.000.000 liegt, insbesondere 1000 bis 100000, wobei der Bereich von 2000 bis 20.000 besonders bevorzugt sein kann. Polydiallyldialkylamonium-Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind bekannt und kommerziell erhältlich. Die Alkylreste in diesen Polymeren können vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen aufweisen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome. Besonders bevorzugt ist dabei das Polydiallyldimethylamoniumchlorid. Sie werden beispielsweise unter der Marke Tinofix FRD® oder Lupasol® vertrieben. Solche Produkte weisen vorzugsweise Brookfield-Viskositäten von 200 bis 400 mPas auf. Der Aktivsubstantzgehalt (AS) liegt typischerweise bis 30 bis 50 %. Neben den Salzen sind im Sinne der vorliegenden technischen Lehre prinzipiell auch die Copolymere des Polydiallyldimethylamoniums einsetzbar, insbesondere CoPolymere mit Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamiden oder Vinylpyrrolidon.

[0004] Neben den Polydiallyldimethylamonium-Verbindungen enthalten die Mittel im Sinne der vorliegenden Anmeldung auch noch anionische Tenside. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfosäuren, Alkylsulfate, Glycerinethersulfate, Fettsäureethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid-(ether)-sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

[0005] Dabei sind vorzugsweise Alkyl- und/oder Alkenylethersulfate ausgewählt. Alkyl- und/oder Alkenylethersulfate, die als Komponente (b) in Betracht kommen, stellen bekannte und großtechnisch erhältliche Sulfatierungsprodukte von linearen Fettalkoholen oder teilweise verzweigten Oxoalkoholen dar. Sie folgen dabei vorzugsweise der Formel (I),



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

[0006] Eine weitere Klasse bevorzugt ausgewählter anionischer Tenside stellen die Alkylbenzolsulfonate (ABS) dar.

Diese folgen vorzugsweise der Formel $R'-Ph-SO_3X$ in der R' für einen verzweigten, vorzugsweise jedoch linearen Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, Ph für einen Phenylrest und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Vorzugsweise werden Dodecylbenzolsulfonate, Tetradecylbenzolsulfonate, Hexadecylbenzolsulfonate sowie deren technische Gemische in Form der Natriumsalze eingesetzt.

[0007] Neben den bevorzugt eingesetzten Alkyl- und/oder Alkenylethersulfaten bzw. ABS können auch zusätzlich oder stattdessen Seifen, vorzugsweise Natrium- und Kaliumseifen als Aniontenside in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein. Es sind auch die Ethanolaminsalze geeignet. Dabei sind Mengen zwischen 1 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 30 Gew.-%, vorzugsweise bis 15 Gew.-% bevorzugt. Vorzugsweise werden die Kalium- bzw. besonders bevorzugt die Natriumseifen von C_{12} - C_{18} -Fettsäuren verwendet.

[0008] Ein weiterer bevorzugter Aspekt betrifft den Umstand, dass es sich als vorteilhaft erwiesen hat, wenn die Komponente b), also das anionische Tensid bzw. Tensidgemisch, in mindestens 3 bis 5-fachen, vorzugsweise des 5-fachen Gewichtsüberschuss zur Komponente a) enthalten ist. Besonders bevorzugt sind solche Mittel, die Aniontenside b) in Mengen von 0,5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, enthalten.

Ebenfalls bevorzugt sind solche Mittel, welche die Komponente a) in Mengen von 0,05 bis 14 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, enthalten. Mittel der vorliegenden Erfindung sind flüssig, d.h. bei Raumtemperatur (21 °C) pumpbar. Feste Mittel, also Granulate oder Pulver etc. sind aber im Sinne der vorliegenden technischen Lehre nicht umfasst. Die flüssigen Mittel im Sinne der Erfindung weisen vorzugsweise Viskositäten (nach Höppler, bei 20 °C gemessen) von vorzugsweise 15.000 bis maximal 50.000 mPas auf, wobei auch der Bereich von 50 bis 5000 bevorzugt sein kann.

[0009] Wasser als Komponente c) ist zwingend in Mengen von 16 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, enthalten. Die Mittel gemäß der vorliegenden technischen Lehre können aber auch stark verdünnt vorliegen und dann bis zu 95 Gew.-% Wasser enthalten. Vorzugsweise enthalten sie aber weniger Wasser, beispielsweise von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 20 bis 60 und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-% Wasser.

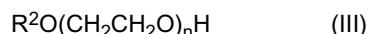
[0010] Neben den oben beschriebenen Komponenten a), b) und c) können die flüssigen Mittel im Sinne der vorliegenden Erfindung noch weitere Tenside enthalten, wobei hier insbesondere nichtionische Tenside und ganz besonders nichtionische Tenside aus der Klasse der Alkyl(oligo)glycoside, der Fettalkohole und/oder der alkoxylierten, vorzugsweise ethoxylierte Fettalkohole als geeignete Mittel ausgewählt sind.

[0011] Alkyl- und Alkenyloglykoside stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (II) folgen,



in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Die Alkyl- und/oder Alkenyloglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (II) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muss und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestem oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyl(oligo)glucoside der Kettenlänge C_8-C_{10} (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8-C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglycoside auf Basis technischer $C_{9/11}$ -Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglycoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

[0012] Alkoholethoxylate werden herstellungsbedingt als Fettalkohol- oder Oxoalkoholethoxylate bezeichnet und folgen vorzugsweise der Formel (III),



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

[0013] Als oberflächenaktive Stoffe können neben den oben beschriebenen Substanzen auch alle weiteren dem Fachmann bekannten nichtionische, anionische, kationische und/oder amphotere enthalten sein. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucuronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxyde. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

[0014] Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen.

[0015] Vorzugsweise werden solche Mittel eingesetzt, die nichtionische Tenside in Mengen von 1 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 20 Gew.-% enthalten. Eine weitere zusätzliche Komponente kann vorteilhafterweise Seife sein, wobei diese dann vorteilhafterweise in Mengen von 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 38 Gew.-% und insbesondere von 12 bis 38 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Mittel enthalten sein kann. Es kann weiterhin vorteilhaft sein, dass die Mittel gem. der obigen Beschreibung frei von kationischen Tensiden und insbesondere frei von kationischen Textilweichmachern sind.

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

[0016] Die Mittel im Sinne der vorliegenden Erfindung weisen vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 5,5 bis 10 und vorzugsweise von 7,5 bis 10, wobei der Bereich von 8,0 bis 9,5 insbesondere bevorzugt sein kann. Zur Einstellung des pH-Werts können die für den Fachmann dazu bekannten Mittel, also Laugen oder Säuren, verwendet werden. Die Mittel gem. der obigen Beschreibung eignen sich vorzugsweise zur Herstellung von Flüssigwaschmitteln. Die oben beschriebenen Mittel eignen sich vorzugsweise zur Formulierung von Flüssigwaschmitteln. Dabei werden die Komponente a) bis c) gemäß der obigen Beschreibung mit weiteren Inhaltsstoffen zu den fertigen, wässrigen Flüssigwaschmitteln formuliert. Ein typisches wässriges Flüssigwaschmittel enthält (bezogen auf Aktivsubstanz) vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% an nichtionischen Tensiden, 0,5 bis 5 Gew.-% an anionischen Tensiden, 0 bis 10 Gew.-% an Seife, 0,01 bis 1 Gew.-% an einer Polydiallyldialkylammoniumverbindung und 0,01 bis 2 Gew.-% an Enzymen sowie 0,1 bis 15 Gew.-% an Lösungsvermittlern bzw. niederen Alkoholen, wie Glycerin, Propanol oder Ethanol und anderen Hilfs- und Zusatzstoffen, wie Borax, organische Carbonsäuren und/oder Salze. Der Rest auf 100 % ist dann Wasser. Vorzugsweise weisen diese Mittel dann Aktivsubstanzgehalten von 10 bis 20 % auf. Es ist aber auch möglich, derartige Mittel mit höheren Anteilen an Aktivsubstanz zu formulieren, wobei 40 bis zu 70 % möglich sind.

[0017] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung einer Mischung aus einer Polydiallyldimethylammonium-Verbindung um mind. einem anionischen Tensid, wobei das anionische Tensid mind. im 3 bis 5-fachen Gewichtsüberschuss zur Polydiallyldimethylammonium-Verbindung vorliegt, als Farbtransferinhibitor in Waschmitteln und vorzugsweise in Flüssigwaschmitteln.

[0018] Ein zusätzlicher Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein flüssiges Mittel, enthaltend

- a) 60 bis 88 Gew.-% eines Tensidgemisches, enthaltend mind. zwei Tenside, ausgewählt aus der Gruppe der anionischen Tenside mit Ausnahme der Seifen, ethoxylierten Fettalkoholen und Alkyl(oligo)glycoside, mit der Maßgabe, dass mind. ein anionisches Tensid enthalten sein muss

- b) 0 bis 38 Gew.-% Seife
- c) 0,1 bis 1,5 Gew.-% Polydiallyldialkylamoniumchlorid und
- d) 0 bis 5 Gew.-% Wasser.

[0019] Derartige flüssige Mittel können vorzugsweise als Konzentrat verwendet werden, die von einem Waschmittelhersteller anschließend auf die gewünschte Einsatzkonzentration mit Wasser verdünnt werden können. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Mittel Seife, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 38 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 38 Gew.-%. Solche Konzentrate sollten vorzugsweise bei 20 °C noch pumpbar sein. Die flüssigen Konzentrate können aber Viskositäten von bis zu 20.000 mPas (Höppler, 60 °C) aufweisen.

[0020] Die Mittel gem. obiger Beschreibung enthalten vorzugsweise Alkyl- bzw. Alkenylethersulfate als Aniontenside. Des Weiteren sind Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1O-[G]_p$, in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, als Alkyl(oligo)glycoside auszuwählen. Weitere bevorzugte Mittel enthalten Verbindungen der allgemeinen Formel $R^2O-(CH_2H_4O)_n-H$, in der R^2 für einen gesättigten, ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen steht und n eine Zahl von 1 bis 50 bedeutet. Es kann von Vorteil sein, wenn die beschriebenen Mittel Aniontenside in mind. der 5-fachen Menge an Polydiallyldialkylamoniumchlorid enthalten. Dabei gelten in diesem Zusammenhang als Aniontenside sowohl die Aniontenside im Sinne von Komponente a) als auch der Seifen gemäß Komponente b). Besonders bevorzugt als Komponente c) ist das Polydiallyldimethylammoniumchlorid.

[0021] Flüssigen Zubereitungen, die aus den obigen Konzentraten hergestellt werden, können einen nicht wässrigen Anteil im Bereich von 5 bis 50 und vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% aufweisen. Im einfachsten Fall handelt es sich um wässrige Lösungen der genannten Mischungen. Bei den erfindungsgemäßen Konzentraten gemäß der obigen Beschreibung kann es sich aber auch um wasserfreie Mittel handeln, die dann als Compounds eingesetzt werden können. Dabei bedeutet "wasserfrei" im Rahmen dieser Erfindung, daß das Mittel vorzugsweise kein freies, nicht als Kristallwasser oder in vergleichbarer Form gebundenes Wasser enthält. In einigen Fällen sind geringe Mengen an freiem Wasser tolerierbar, insbesondere in Mengen 0,1 bis zu 5 Gew.-%.

[0022] Die im Detergensbereich, vorzugsweise in Flüssigwaschmitteln eingesetzten Mittel können weitere typische Inhaltsstoffe, wie beispielsweise Builder, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Lösungsmittel, Waschkraftverstärker, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Viskositätsregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller, Soil repellants, Schauminhibitoren, anorganische Salze sowie Duft- und Farbstoffe und dergleichen enthalten.

[0023] Geeignete flüssige Builder sind Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Citronensäure sowie anorganische Phosphonsäuren, wie z.B. die neutral reagierenden Natriumsalze von 1-Hydroxyethan-1,1,-diphosphonat, die in Mengen von 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-% zugegeben sein können.

[0024] Die Mittel gem. der obigen Beschreibung weisen eine gute farbtransferinhibierende Wirkung auf und sind gleichzeitig lagerstabil. Die Anmelderin geht, ohne an diese Theorie gebunden zu sein, davon aus, dass die Aniontenside zusammen mit den Polydiallyldimethylamonium-Verbindungen, vorzugsweise deren Chloriden, einen stabilen Komplex bilden, der selbst geeignet ist, die Farbstoffmoleküle in wässriger Lösung zu dispergieren bzw. in Lösung zu halten. Dies wird gestützt durch den Umstand, dass nur in einem vergleichsweise engen Mengenverhältnis zwischen Aniontensiden und den Farbtransferinhibitoren im Sinne der vorliegenden Erfindung eine optimale Wirkung erzielt wird.

Beispiele

[0025] Es wurden zwei Basis-Rezepturen von Flüssigwaschmitteln gemäß der folgenden Tabelle hergestellt.

Tabelle 1

	Mittel 1	Mittel 2
Wasser	85 Gew.-%	85 Gew.-%
C12-18-Fettalkohol+7-EO	11 Gew.-%	11 Gew.-%
C12-16-Alkyl-1.4-glucosid	2,5 Gew.-%	2,5 Gew.-%
Kationentensid	0 Gew.-%	2,5 Gew.-%

[0026] Zur Prüfung des Farbtransfers wurden die Waschmittellösungen 1 bzw. 2 auf eine Konzentration von 350g/l vorverdünnt. 1 ml dieser Lösung wurde zu 68 ml einer Farbstofflösung (enthaltend 0,0045g/ L Doramin blau 200%) gegeben. Dieser gefärbten Waschlauge wurden 0,1 ml einer verdünnten wässrigen Lösung von Polydiallyldimethylamoniumchlorid (der Konzentration 0,35g AS/100ml) zugefügt.

Die Prüflösungen wurden auf dem Magnetrührer unter Rühren auf 40 °C erwärmt. Anschließend wurden zu jeder Prüflösung

EP 1 645 619 A1

sung Baumwollprüflinge der Größe 6X 2,5 cm (Prüfgewebe WFK 10A) hinzugefügt. Die Farbe der Prüflinge wurde zuvor mit einem Minolta Chromameter CR 200 im L a b Modus vermessen. Die Prüflinge verblieben 1h bei 40°C unter leichtem Rühren in der Waschlauge. Anschließend wurden die Prüflinge von der Waschlauge getrennt und 2 Min mit Leitungswasser gespült. Nach dem Mangeln wurde die Farbe der Prüflinge mit dem Minolta Chromameter CR 200 im L a b Modus gemessen. Aus den jeweiligen Ausgangswerten und den Endwerten der Messungen wurde der Gesamtfarbabstand berechnet.

[0027] Die Rezepturen wurden ggf. um anionische Tenside ergänzt. Dabei wurden die unterschiedlichen Volumina jeweils mit vollentsalztem Wasser ausgeglichen, so das in jedem Fall ein Volumen von 70,1 ml Prüflösung vorlag. Die Ergebnisse finden sich in der folgenden Tabelle 2:

Tabelle 2

	Gesamtfarbabstand
Mittel 1 ohne Polydiallyldimethylammoniumchlorid	16,3
Mittel 1*	28,15
Mittel 1* + 10 Gew.-% Laurylethersulfat-Natrium-Salz	6,35
Mittel 1* + 5 Gew.-% Laurylethersulfat-Natrium-Salz	4,47
Mittel 1* + 3 Gew.-% Laurylethersulfat-Natrium-Salz	3,68
Mittel 1* + 1 Gew.-% Laurylethersulfat-Natrium-Salz	4,05
Mittel 1* + 0,5 Gew.-% Laurylethersulfat-Natrium-Salz	4,57
Mittel 1* + 0,2 Gew.-% Laurylethersulfat-Natrium-Salz	19,62
* jeweils in Gegenwart von Polydiallyldimethylammoniumchlorid	

[0028] Man erkennt, dass der Gesamtfarbabstand mit dem Zusatz von anionischen Tensiden geringer wird, allerdings bei etwa 3 Gew.-% ein Optimum durchlaufen wird.

[0029] Es wurde auch das kationensidhaltige Mittel 2 geprüft, wobei einmal das Polydiallyldimethylammoniumchlorid vorhanden war und einmal nicht. Für ein Mittel 2 ohne Polydiallyldimethylammoniumchlorid wurde ein Farbabstand von 14,8, mit Polydiallyldimethylammoniumchlorid aber ein Farbabstand von 38,0 gemessen. Das zeigt, dass die Mitverwendung von kationischen Tensiden zu einer Verschlechterung der Farbtransferinhibierung führt.

Patentansprüche

1. Flüssiges Mittel, enthaltend

- a) mindestens eine Polydiallyldialkylammonium-Verbindung
- b) mindestens ein anionisches Tensid
- c) mindestens 16 Gew.-% Wasser.

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Komponente a) Polydiallyldimethylammoniumchlorid, vorzugsweise mit einem Molgewicht im Bereich von 2000 bis 20000 ausgewählt ist.

3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** als anionische Tensid b) ein Alkyl- und/oder Alkenylethersulfate ausgewählt ist.

4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als anionisches Tensid b) Seife enthält.

5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Komponente b) mindestens im 3 bis vorzugsweise 5-fachen Gewichtsüberschuss zur Komponente a) enthalten ist.

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

EP 1 645 619 A1

7. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 6 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Komponente a) in Mengen von 0,05 bis 14 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, enthalten ist.
- 5 8. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 20 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-% Wasser enthält.
9. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zusätzlich nichtionische Tenside aus der Klasse der Alkyl(oligo)glycoside, der Fettalkohole und/oder der alkoxylierten Fettalkohole enthält.
- 10 10. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es nichtionische Tenside in Mengen von insgesamt 1 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 20 Gew.-% enthält.
- 15 11. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein Tensidgemisch bestehend aus Anionentensiden (andere als Seifen), Alkyl(oligo)glycosiden und Fettalkoholalkoxylaten im Gewichtsverhältnis von 1 : 1 : 4 bis 1 : 1 : 2 enthält.
12. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Tensidgemische aus Anionen- und Nichtionentensiden in Mengen von 50 bis 90 Gew.-% enthält.
- 20 13. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zusätzlich Seife, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 38 Gew.-% und insbesondere von 12 bis 38 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, enthält.
- 25 14. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mittel frei von kationischen Tensiden sind.
15. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mittel frei von kationischen Textilweichmachern sind.
- 30 16. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das die Mittel einen pH-Wert im Bereich von 5,5 bis 10, vorzugsweise von 7,5 bis 10 und insbesondere von 8,0 bis 9,5 aufweisen.
17. Verwendung von Mitteln gemäß den Ansprüchen 1 bis 16 zur Herstellung von Flüssigwaschmitteln.
- 35 18. Verwendung einer Mischung aus einer Polydiallyldialkylammonium-Verbindung und mindestens einem anionischen Tensid, wobei das anionische Tensid mindestens im 3-fachen, vorzugsweise mindestens im 5-fachen Gewichtsüberschuss zur Polydiallyldialkylammonium-Verbindung vorliegt, als Farbransferinhibitor in Waschmitteln, vorzugsweise in Flüssigwaschmitteln.
- 40 19. Flüssiges Mittel, enthaltend
- a) 60 bis 88 Gew.-% eines Tensidgemisches, enthaltend mindestens zwei Tenside ausgewählt aus der Gruppe der anionischen Tenside mit Ausnahme der Seifen, ethoxylierten Fettalkoholen und Alkyl(oligo)glycoside, mit der Maßgabe, das mindestens ein anionisches Tensid enthalten sein muss
- 45 b) 0 bis 38 Gew.-% Seife
- c) 0,1 bis 1,5 Gew.-% Polydiallyldialkylammoniumchlorid
- d) 0 bis 5 Gew.-% Wasser
20. Mittel nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** Alkyl- bzw. Alkenylethersulfate als Anionentenside ausgewählt sind.
- 50 21. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1O-[G]_p$ in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht als Alkyl(oligo)glycoside ausgewählt sind.
- 55 22. Mittel nach den Ansprüchen 19 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** Verbindungen der allgemeinen Formel $R^2O-(C_2H_4O)_n-H$ in der R^2 für einen gesättigten, ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen steht und n eine Zahl von 1 bis 50 bedeutet, als ethoxylierter Fettalkohol ausgewählt ist.

EP 1 645 619 A1

23. Mittel nach den Ansprüchen 19 bis 22, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge an Anionentensiden mindestens die 3-fache, vorzugsweise mindestens die 5-fache Menge an Polydiallyldialkylammoniumchlorid beträgt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 05 02 0855

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 0 894 489 A (CALGON CORPORATION) 3. Februar 1999 (1999-02-03) * Absätze [0044], [0047]; Ansprüche; Beispiele *	1-23	C11D3/00 C11D3/37
X	US 4 259 215 A (MURATA ET AL) 31. März 1981 (1981-03-31) * Beispiel 2 *	1-23	
X	WO 03/038029 A (UNILEVER N.V; UNILEVER PLC; HINDUSTAN LEVER LTD) 8. Mai 2003 (2003-05-08) * Seite 1, Zeile 11 - Seite 2, Zeile 17; Ansprüche; Beispiel 1 *	1-23	
X	US 6 531 442 B1 (DURBUT PATRICK ET AL) 11. März 2003 (2003-03-11) * Ansprüche; Beispiele *	1-23	
X	US 2004/152617 A1 (MURPHY DENNIS STEPHEN ET AL) 5. August 2004 (2004-08-05) * Absätze [0033], [0073], [0078]; Ansprüche; Beispiel 2 *	1-23	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
München		5. Januar 2006	Hillebrecht, D
KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE		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	
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			

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 05 02 0855

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

05-01-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0894489	A	03-02-1999	BR	9802315 A	11-01-2000
			CA	2241488 A1	30-12-1998

US 4259215	A	31-03-1981	AR	220472 A1	31-10-1980
			ES	8105379 A1	16-08-1981
			GB	2054635 A	18-02-1981
			HK	19985 A	22-03-1985
			JP	56005895 A	21-01-1981
			JP	59008392 B	24-02-1984
			MX	153977 A	11-03-1987
			MY	43285 A	31-12-1985
			SG	8284 G	04-04-1985

WO 03038029	A	08-05-2003	BR	0213316 A	13-10-2004
			CA	2464279 A1	08-05-2003
			EP	1440142 A1	28-07-2004
			US	2003109408 A1	12-06-2003
			ZA	200402281 A	06-04-2005

US 6531442	B1	11-03-2003	KEINE		

US 2004152617	A1	05-08-2004	US	2004152616 A1	05-08-2004

EPO FORM P0461

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