

(19)



(11)

EP 2 470 632 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
08.06.2016 Patentblatt 2016/23

(51) Int Cl.:
C11D 3/20 (2006.01) C11D 11/00 (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10744954.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2010/062375

(22) Anmeldetag: **25.08.2010**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2011/023716 (03.03.2011 Gazette 2011/09)

(54) **VERBESSERTER WASCHLEISTUNG DURCH RADIKALFÄNGER**

IMPROVED WASHING PERFORMANCE USING RADICAL TRAPS

POUVOIR DÉTERGENT AMÉLIORÉ PAR DES CAPTEURS DE RADICAUX LIBRES

(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 SE SI SK SM TR

- **BUHL, Andreas**
40764 Langenfeld (DE)
- **HÄTZELT, André**
40591 Düsseldorf (DE)

(30) Priorität: **26.08.2009 DE 102009028891**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 964 047 EP-A2- 1 152 051
WO-A1-98/46717 WO-A1-2009/027877
DE-A1-102005 041 436 US-A- 6 001 794
US-A1- 2005 130 864 US-A1- 2007 066 504
US-B1- 6 242 407 US-B1- 6 894 015

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.07.2012 Patentblatt 2012/27

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

(72) Erfinder:
• **KROPF, Christian**
40724 Hilden (DE)

EP 2 470 632 B1

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Radikalfängern in Wasch- und Reinigungsmitteln zur Verbesserung der Reinigungsleistung, insbesondere in Bezug auf Anschmutzungen, die polymerisierbare Farbstoffe enthalten.

[0002] Während die Formulierung pulverförmiger, Bleichmittel enthaltender Wasch- und Reinigungsmittel heute keinerlei Probleme mehr bereitet, stellt die Formulierung stabiler flüssiger, Bleichmittel enthaltender Wasch- und Reinigungsmittel nach wie vor ein Problem dar.

[0003] Aufgrund des Fehlens des Bleichmittels insbesondere in flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln werden solche Anschmutzungen, die normalerweise insbesondere aufgrund der enthaltenen Bleichmittel entfernt werden, entsprechend häufig nur in unzureichender Weise entfernt.

[0004] Ein ähnliches Problem besteht auch für Bleichmittel-freie Color-Waschmittel, bei denen das Bleichmittel weggelassen wird, um die Farbstoffe im Textil zu schonen und deren Ausbleichen zu verhindern.

[0005] Bei Fehlen des Bleichmittels kommt erschwerend hinzu, dass anstatt der Entfernung der Anschmutzungen, die normalerweise durch das Bleichmittel entfernt werden, aufgrund des Waschvorgangs häufig im Gegenteil sogar eine Intensivierung und/oder Verschlechterung der Entfernbarekeit der Anschmutzung herbeigeführt wird, was nicht zuletzt auf initiierte chemische Reaktionen zurückzuführen ist, die beispielsweise in der Polymerisierung bestimmter in den Anschmutzungen enthaltener Farbstoffe bestehen können.

[0006] Derartige Probleme treten insbesondere bei Anschmutzungen auf, die polymerisierbare Farbstoffe enthalten. Es handelt sich hierbei zumeist um rot- bis blaufarbige Anschmutzungen. Bei den polymerisierbaren Substanzen handelt es sich vor allem um polyphenolische Farbstoffe, vorzugsweise um Flavonoide, insbesondere aus der Klasse der Anthocyanidine oder Anthocyane. Bei den Anschmutzungen kann es sich insbesondere um Rotweinflecken oder Flecken von Früchten oder Gemüse handeln, die rote und/oder blaue Farbstoffe, insbesondere polyphenolische Farbstoffe, vor allem solche aus der Klasse der Anthocyanidine oder Anthocyane, enthalten. Die Anschmutzungen können insbesondere durch Lebensmittelprodukte oder Getränke verursacht worden sein, die entsprechende Farbstoffe enthalten.

[0007] Erfindungsgemäß wurde nun überraschenderweise gefunden, dass durch Zugabe von Radikalfängern zu solchen Wasch- und Reinigungsmitteln die Reinigungsleistung des Wasch- oder Reinigungsmittels in Bezug auf solche Anschmutzungen deutlich verbessert werden kann.

[0008] Der Einsatz von Radikalfängern in Wasch- und Reinigungsmitteln ist im Stand der Technik bereits beschrieben. Allerdings dient der im Stand der Technik beschriebene Einsatz der Radikalfänger zur Stabilisierung von enthaltenen Komponenten, die durch oxidativen Abbau inaktiviert und/oder zersetzt werden können.

[0009] So werden in EP0209228, EP0668345, EP0843001, EP1001010 und EP1462564 Bleichmittel offenbart, die zur Stabilisierung von "Bleiche-labilen" Komponenten Radikalfänger enthalten.

[0010] In EP1144580 wird der Einsatz von Radikalfängern in transparenten Verpackungen zur Verhinderung der Schädigung von enthaltenen Komponenten durch UV-Licht beschrieben.

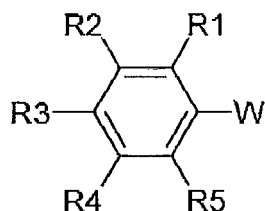
[0011] Auch in WO2006/128554 wird der Einsatz von Radikalfängern zum Schutz der enthaltenen Komponenten vor oxidativem Abbau offenbart.

[0012] In US 2007/0066504 A1 sind wässrige Flüssigwaschmittel bekannt, die alkoxylierte Carbonsäureester und zu deren Hydrolysestabilitätsverbesserung Radikalfänger enthalten, unter denen auch n-Propylgallat genannt ist.

[0013] Die Verwendung von Radikalfänger in Wasch- und Reinigungsmitteln zur Verbesserung der Reinigungsleistung ist im Stand der Technik jedoch noch nicht beschrieben.

[0014] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von unten definierten Radikalfängern in Wasch- und Reinigungsmitteln zur Verbesserung der Reinigungsleistung.

[0015] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Radikalfängern der allgemeinen Formel (I)



(I)

wobei

W für einen Rest -C(O)X oder -NLC(O)X steht,

X für einen Rest OR steht,

L für H oder C₁₋₆-Alkyl steht,

R für einen linearen oder verzweigten C₁₋₄₀-Alkylrest, insbesondere C₄₋₂₀-Alkylrest, vor allem C₆₋₁₄-Alkylrest, steht,

R1 und R5 für Wasserstoff stehen,

R2, R3 und R4 für Hydroxy stehen,

[0016] in Wasch- und Reinigungsmitteln zur Verbesserung der Reinigungsleistung, welche in einer verbesserten Entfernung von Anschmutzungen besteht, die polymerisierbare Substanzen, vor allem polymerisierbare Farbstoffe, enthalten, wobei es sich bei den polymerisierbaren Farbstoffen vorzugsweise um polyphenolische Farbstoffe, insbesondere um Flavonoide, vor allem um Anthocyanidine oder Anthocyane oder Oligomere dieser Verbindungen handelt. Es handelt sich hierbei vorzugsweise um rot- bis blaufarbige Anschmutzungen, insbesondere um Rotweinflecken oder Flecken von Früchten oder Gemüse, die rot- bis blaufarbige Farbstoffe enthalten, insbesondere auch um Anschmutzungen durch Lebensmittelprodukte oder Getränke, die entsprechende Farbstoffe enthalten.

[0017] Unter "rot- bis blaufarbenen Anschmutzungen" sind erfindungsgemäß Anschmutzungen zu verstehen, die eine Farbe aus dem Farbspektrum von rot bis blau besitzen können. Neben Anschmutzungen in den Farben rot oder blau kommen daher insbesondere Anschmutzungen in Zwischenfarben, insbesondere in violett, lila, purpurfarben oder rosa, als auch Anschmutzungen in Betracht, die eine rote, violette, lilafarbene, purpurfarbene, rosafarbene oder blaue Tönung aufweisen, ohne im Wesentlichen selbst komplett aus dieser Farbe bestehen zu müssen. Die genannten Farben können insbesondere auch jeweils hell oder dunkel sein, d.h. es kommen insbesondere hell- und dunkelrot sowie hell- und dunkelblau als mögliche Farben in Betracht. Die erfindungsgemäß zu entfernenden Anschmutzungen können insbesondere verursacht sein durch Kirschen, roten Trauben, Granatapfel, Aronia, Pflaumen, Sanddorn, Açaí, Beeren, vor allem roten oder schwarzen Johannisbeeren, Holunderbeeren, Brombeeren, Himbeeren, Blaubeeren, Kranbeeren, Erdbeeren oder Heidelbeeren, Rotkohl, Blutorange, Aubergine, schwarzer Karotte, rotfleischiger oder blaufleischiger Karottel oder roter Zwiebel.

[0018] Besonders bevorzugt steht R für einen linearen oder verzweigten Rest ausgewählt aus Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl und Tetradecyl.

[0019] Der Radikalfänger wird erfindungsgemäß vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 10 Gew.%, insbesondere in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,05 bis 2 Ges.-%, eingesetzt.

[0020] Das Wasch- oder Reinigungsmittel kann hierbei in jeder nach dem Stand der Technik etablierten und/oder jeder zweckmäßigen Darreichungsform vorliegen. Dazu zählen beispielsweise feste, pulverförmige, flüssige, gelförmige oder pastöse Darreichungsformen, gegebenenfalls auch aus mehreren Phasen, komprimiert oder nicht komprimiert; ferner gehören beispielsweise dazu: Extrudate, Granulate, Tabletten oder Pouches, sowohl in Großgebinden als auch portionsweise abgepackt.

[0021] Die erfindungsgemäße Verwendung erfolgt hierbei in einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform in einem Wasch- und Reinigungsmittel, das keine Bleichmittel enthält. Hiermit ist erfindungsgemäß vorzugsweise zu verstehen, dass das Mittel neben Bleichmitteln im engeren Sinne, also neben Wasserstoffperoxid oder Wasserstoffperoxid liefernden Substanzen, auch keine Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren enthält.

[0022] Bei dem Waschmittel handelt es sich in einer besonders bevorzugten Ausführungsform um ein flüssiges Textilwaschmittel.

[0023] Bei dem Waschmittel handelt es sich in einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform um ein pulverförmiges Color-Waschmittel, also um ein pulverförmiges Textilwaschmittel für gefärbte Textilien.

[0024] Bei dem Textilwaschmittel handelt es sich hierbei vorzugsweise um ein flüssiges Textilwaschmittel und/oder um ein Textilwaschmittel, das frei von Bleichmitteln ist.

[0025] Die Textilwaschmittel sowie die Wasch- und Reinigungsmittel, in denen die erfindungsgemäße Verwendung erfolgt, können darüber hinaus übliche sonstige Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere Textilwaschmitteln, enthalten, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Gerüststoffe, Tenside, Polymere, Enzyme, textilweichmachenden Substanzen, insbesondere Esterquats, Proteinhydrolysate, Elektrolyte, pH-Stellmittel, Fluoreszenzmittel, Hydrotone, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, UV-Absorber, Desintegrationshilfsmittel, Duftstoffe, Farbstoffe und Parfümträger.

[0026] Als Gerüststoffe können insbesondere Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und/oder -wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen- auch Phosphate eingesetzt werden.

[0027] Als Tenside können insbesondere nichtionische, anionische, kationische und/oder amphoteren Tenside ein-

gesetzt werden.

[0028] Als Enzyme können insbesondere Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen und/oder Oxidoreduktasen eingesetzt werden.

5 Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: Verwendung von Propylgallat (PG) zur Verbesserung der Waschleistung

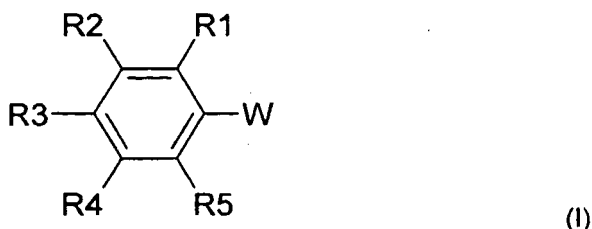
[0029] Es wurden Waschversuche an 5 verschiedenen Flecken, die auf polyphenolischen natürlichen Farbstoffen (Flavonoiden) beruhen, durchgeführt. Für die Flecken wurden Extrakte von Kirsche, schwarzer Johannisbeere, Heidelbeere, roter Traube und Rotwein verwendet. Die Fleckherstellung erfolgte maschinell durch Dosieren einer konstanten Menge einer verdünnten wässrigen Lösung der Extrakte auf Baumwollgewebe und anschließendes Trocknen. Für die Waschversuche wurde ein handelsübliches Flüssigwaschmittel (FWM) verwendet, gewaschen wurde bei 40°C in einer herkömmlichen Textilwaschmaschine bei 16°dH Wasserhärte. Es wurde eine 5fach-Bestimmung durchgeführt und anschließend der jeweilige Mittelwert ermittelt. Vom Waschmittel wurden jeweils 75 g dosiert, Propylgallat (PG) wurde on top in einer Menge von 1,7g zugegeben. Die Auswertung erfolgte über Farbabstandsmessung gemäß der Lab-Werte und der daraus berechneten Y-Werte als Maß für die Helligkeit. Die folgende Tabelle zeigt die dY-Werte, die sich aus der Differenz Y(nach dem Waschen) - Y(vor dem Waschen) ergeben, für die 5 oben genannten Flecken.

	Kirsche	Schwarze Johannisbeere	Heidelbeere	Rote Traube	Rotwein
FWM	35,7	50	27,6	52,8	40,6
FWM+PG	41,7	54	33,3	62	54,5

[0030] Die dY-Werte bei Zusatz von PG sind für alle Flecken größer als mit dem reinen FWM, was einem höheren Weißgrad und somit einer verbesserten Fleckentfernung entspricht.

30 Patentansprüche

1. Verwendung von Radikalfängern der allgemeinen Formel (I)



wobei

W für einen Rest -C(O)X oder -NLC(O)X steht,
 X für einen Rest OR steht,
 L für H oder C₁₋₆-Alkyl steht,
 R für einen linearen oder verzweigten C₁₋₄₀-Alkylrest, insbesondere C₄₋₂₀-Alkylrest, vor allem C₆₋₁₄-Alkylrest, steht,
 R1 und R5 für Wasserstoff stehen,
 R2, R3 und R4 für Hydroxy stehen,

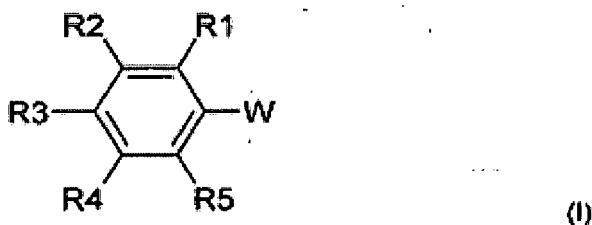
in Wasch- und Reinigungsmitteln zur Verbesserung der Reinigungsleistung, welche in einer verbesserten Entfernung von Verschmutzungen besteht, die polymerisierbare Substanzen, vor allem polymerisierbare Farbstoffe, enthalten.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die polymerisierbaren Farbstoffe ausgewählt sind aus polyphenolischen Farbstoffen, insbesondere aus Flavonoiden, vor allem aus Farbstoffen der Klasse der Anthocyanidine oder Anthocyane oder Oligomeren dieser Verbindungen.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die verbesserte Reinigungsleistung in einer verbesserten Entfernung von rot- bis blaufarbigem Verschmutzungen, insbesondere von Rotweinflecken oder Flecken von Früchten oder Gemüse, die rot- bis blaufarbige Farbstoffe enthalten, besteht.
4. Verwendung nach einem Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verschmutzungen ausgewählt sind aus Verschmutzungen durch Kirschen, rote Trauben, Granatapfel, Aronia, Pflaumen, Sanddorn, Açaí, Beeren, vor allem rote oder schwarze Johannisbeeren, Holunderbeeren, Brombeeren, Himbeeren, Blaubeeren, Kranbeeren, Erdbeeren oder Heidelbeeren, Rotkohl, Blutorange, Aubergine, schwarze Karotte, rotfleischige oder blaufleischige Kartoffeln oder rote Zwiebeln.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Wasch- oder Reinigungsmittel keine Bleichmittel enthält.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Waschmittel um ein flüssiges oder pulverförmiges Textilwaschmittel handelt.

Claims

1. Use of radical traps of general formula (I)



wherein

W denotes a residue $-C(O)X$ or $-NLC(O)X$,

X denotes a residue OR,

L denotes H or C_{1-6} alkyl,

R denotes a linear or branched C_{1-40} alkyl residue, in particular C_{4-20} alkyl residue, especially C_{6-14} alkyl residue,

R1 and R5 denote hydrogen,

R2, R3 and R4 denote hydroxy,

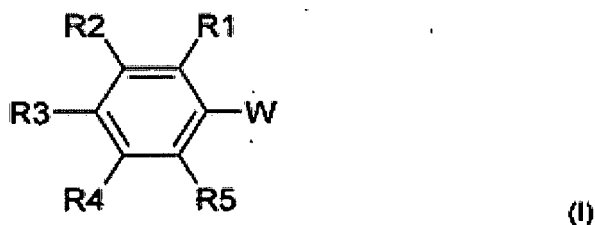
in washing and cleaning agents for improving cleaning performance, which improvement consists in improved removal of stains which contain polymerisable substances, especially polymerisable dyes.

2. Use according to claim 1, **characterised in that** the polymerisable dyes are selected from polyphenolic dyes, in particular flavonoids, especially dyes of the class of the anthocyanidins or anthocyanins or oligomers of these compounds.
3. Use according to claims 1 or 2, **characterised in that** the improved cleaning performance consists in improved removal of red- to blue-coloured stains, in particular of red wine stains or stains of fruit or vegetables which contain red- to blue-coloured dyes.
4. Use according to one of claims 1 to 3, **characterised in that** the stains are selected from stains from cherries, red grapes, pomegranate, chokeberries, plums, sea buckthorn, açai, berries, especially redcurrants or blackcurrants, elderberries, blackberries, raspberries, blueberries, cranberries, strawberries or bilberries, red cabbage, blood orange, aubergine, black carrots, red-fleshed or blue-fleshed potatoes or red onions.
5. Use according to one of claims 1 to 4, **characterised in that** the washing or cleaning agent contains no bleaching agents.

6. Use according to one of the claims 1 to 5, **characterised in that** the washing agent is a liquid or pulverulent textile-washing agent.

Revendications

1. Utilisation de capteurs de radicaux libres répondant à la formule générale (I)



dans laquelle

- W représente un résidu -C(O)X ou -NLC(O)X ;
 X représente un résidu OR ;
 L représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₆ ;
 R représente un résidu alkyle en C₁-C₄₀ à chaîne droite ou ramifiée, en particulier un résidu alkyle en C₄-C₂₀ ;
 avant tout un résidu alkyle en C₆-C₁₄ ;
 R1 et R5 représentent un atome d'hydrogène ;
 R2, R3 et R4 représentent un groupe hydroxyle ;

dans des agents de lavage et de nettoyage pour l'amélioration de la puissance de nettoyage qui consiste en une meilleure élimination des salissures qui contiennent des substances polymérisables, avant tout des colorants polymérisables.

2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les colorants polymérisables sont choisis parmi des colorants polyphénoliques, en particulier parmi des flavonoïdes, avant tout parmi des colorants faisant partie de la classe des anthocyanidines ou des anthocyanes ou des oligomères de ces composés.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** la puissance de nettoyage améliorée consiste en une meilleure élimination de salissures de couleur rouge à bleu, en particulier de taches de vin rouge ou de taches de fruits ou de légumes qui contiennent des colorants de couleur rouge à bleu.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** les salissures sont choisies parmi des salissures qui sont dues à des cerises, à du raisin noir, à des grenades, à de l'aronia, à des prunes, à de l'argousier, à des baies d'acaï, à des baies, avant tout à des groseilles noires ou rouges, à des baies de sureau, à des mûres, à des framboises, à des myrtilles à baies noires, à de la canneberge, à des fraises ou à des myrtilles, à du chou rouge, à des oranges sanguines, à des aubergines, à des carottes noires, à des pommes de terre à chair rouge ou à chair bleue ou à des oignons rouges.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** les agents de lavage ou de nettoyage ne contiennent aucun agent de blanchiment.
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que**, en ce qui concerne l'agent de lavage, il s'agit d'un agent de lavage des textiles sous forme liquide ou sous forme pulvérulente.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0209228 A [0009]
- EP 0668345 A [0009]
- EP 0843001 A [0009]
- EP 1001010 A [0009]
- EP 1462564 A [0009]
- EP 1144580 A [0010]
- WO 2006128554 A [0011]
- US 20070066504 A1 [0012]