

(19)



(11)

EP 2 340 298 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
23.12.2015 Patentblatt 2015/52

(51) Int Cl.:
C11D 3/12 (2006.01) **C11D 3/37** (2006.01)
C11D 7/20 (2006.01) **C11D 7/32** (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09778811.1**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2009/007088

(22) Anmeldetag: **02.10.2009**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2010/037560 (08.04.2010 Gazette 2010/14)

(54) **WASCHMITTELADDITIV AUF DER BASIS VON TONMINERALIEN, SOWIE DESSEN VERWENDUNG UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG**

DETERGENT ADDITIVE BASED ON CLAY MINERALS, USE THEREOF, AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

ADDITIF POUR DÉTERGENT, À BASE DE MINÉRAUX ARGILEUX, AINSI QUE SON UTILISATION ET DES PROCÉDÉS POUR SA PRÉPARATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
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

(30) Priorität: **02.10.2008 DE 102008050360**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.07.2011 Patentblatt 2011/27

(73) Patentinhaber: **Süd-Chemie IP GmbH & Co. KG**
80333 München (DE)

(72) Erfinder:
• **SOHLING, Ulrich**
85356 Freising (DE)
• **ZORJANOVIC, Jovica**
85368 Moosach (DE)

(74) Vertreter: **Silber, Anton**
Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
Patent & License Management
Lenbachplatz 6
80333 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-2008/058819

EP 2 340 298 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 Erfindung betrifft ein Waschmitteladditiv, insbesondere zur Verbesserung des Weichgriffs von textilen Erzeugnissen, das mindestens ein Tonmineral und mindestens ein Copolymer umfasst, das kationische Monomereinheiten und N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten aufweist. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zu dessen Herstellung, sowie dessen Verwendung.

[0002] Der Einsatz von Waschmitteladditiven, die den Weichgriff der Wäsche erhöhen, ist seit langer Zeit bekannt und findet in vielen Waschmittelformulierungen Anwendung. Im Zuge sich ändernder Richtlinien zum Chemikalieneinsatz sowohl in der industriellen Anwendung als auch im Bereich der Haushaltschemikalien kommen viele der bis jetzt teilweise sehr erfolgreich eingesetzten Substanzen auf den Prüfstand. Auch die immer weiter zunehmende Zahl von Allergien und Unverträglichkeiten gegenüber einzelnen Waschmittelzusätzen erfordert eine verstärkte Anstrengung zum Ersatz problematischer Zusatzstoffe. Vor allem im Bereich der Weichspüler, d.h. bei Formulierungen, die den Weichgriff der Stoffe erhöhen, ist der Bedarf an unproblematischen Ersatzstoffen groß. Die Wirksubstanzen der Weichspüler werden auf den Textilfasern abgelagert und kommen damit über einen längeren Zeitraum in direkten Kontakt mit der Haut.

[0003] Die GB 1 400 898 beschreibt eine Waschmittelformulierung zur gleichzeitigen Reinigung und Verbesserung des Weichgriffs. Dazu werden anionische, ampholytische und zwitterionische synthetische Tenside, organische oder anorganische "Builder" sowie ein smektisches Dreischicht-Tonmineral verwendet.

[0004] Die EP 0 313 146 beschreibt eine Waschmittelformulierung zur Verbesserung des Weichgriffs. Diese enthält konventionelle Tenside, ein smektisches Tonmineral und Feuchtmittel, wie beispielsweise Polyole, davon abgeleitete Ether- und Esteralkohole sowie Mono- und Oligosaccharide. Des Weiteren enthält die Waschmittelformulierung polymere Flockulationsmittel, wie Polyethylenoxid, Polyacrylamid und Polyacrylat.

[0005] Waschmittelzusätze zur Verbesserung des Weichgriffs werden auch in der US 2005/0170997 beschrieben. Zur Verbesserung der Eigenschaften des Tonminerals werden Silikonöle und optional ionische Polymere sowie weitere Hilfsstoffe, wie beispielsweise Builder, Bleichmittel, Flockulationsmittel und Farbtransferinhibitoren verwendet.

[0006] Die EP 0 299 575 beschreibt eine Waschmittelzusammensetzung zur Erhöhung des Weichgriffs, bestehend aus einem smektischen Tonmineral und einem polymeren Flockulationsmittel, wie beispielsweise Polyethylenoxid mit Molekulargewichten zwischen 100.000 g/mol und 10.000.000 g/mol. Als weitere Zusätze können beispielsweise anionische, nichtionische, amphotere und zwitterionische Tenside verwendet werden.

[0007] Weiterhin beschreibt die WO 2008/025505 ein Waschmitteladditiv zur Verbesserung des Weichgriffs von textilen Erzeugnissen, welches mindestens die folgenden Komponenten enthält: a) ein Tonmineral; b) ein PVP/VA Copolymer.

[0008] In der DE 10 2006 016 578 A1 wird eine feste, Textilweichmachende Zusammensetzung beschrieben, welche einen wasserlöslichen Träger, ein wasserlösliches Polymer, eine Textil-weichmachende Verbindung und ein Parfüm umfasst. Der wasserlösliche Träger liegt bevorzugt in partikulärer Form vor und weist eine Umhüllung auf, in welcher das wasserlösliche Polymer, die Textil-weichmachende Verbindung sowie das Parfüm enthalten sind. In den Beispielen wird die Herstellung der Zusammensetzungen beschrieben, wobei Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse von 4000 zunächst geschmolzen wird. Die Schmelze wird dann mit Natriumchlorid als festem Träger, Ton als Textil-weichmachender Verbindung und Parfüm vermischt.

[0009] Schließlich beschreibt die WO 2008/058819 A ein Waschmitteladditiv, das mindestens ein Tonmineral und mindestens ein Copolymer umfasst, das kationische Monomereinheiten und N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten aufweist. Eine Erhöhung des Tonmineralanteils steigert jedoch nicht in gleichem Masse den Weichgriff, so dass oftmals und in nicht geringem Umfang auf weitere Zusätze zurückgegriffen werden muss. Beispiele hierfür sind unter anderem Tenside, Flockulationsmittel und Silikonöle, sowohl alleine als auch in Kombination. Diese Zusätze erhöhen jedoch in einem nicht unwesentlichen Masse die Kosten der Waschmittelformulierungen. Zudem sind sie im Vergleich zu Formulierungen mit hohem Tonmineralanteil schlechter biologisch abbaubar. Hinzu kommt, dass diese Zusätze in vielen Fällen gesundheitlich, vor allem im Bezug auf die Hautverträglichkeit und ihr allergenes Potential, bedenklich sind. Aus den genannten Gründen ist daher eine weitere Erhöhung des Tonanteils bei gleichzeitiger Verbesserung des Weichgriffs wünschenswert und sinnvoll.

[0010] Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, kostengünstige Waschmitteladditive zu entwickeln, die vollständig oder weitgehend auf Substanzen mit hohem allergenen Potential verzichten. Derartige Waschmitteladditive sollten zudem vollständig oder in hohem Masse gesundheitlich und ökologisch unbedenklich sein und einen sehr guten Weichgriff bereitstellen. Die Waschmitteladditive sollten zudem eine kostengünstige Bereitstellung von Waschmittelformulierungen, insbesondere granulären Waschmittelformulierungen, an den Verbraucher ermöglichen. Zudem sollten die einzelnen Komponenten des Waschmitteladditivs sich vorteilhaft ergänzen und günstige Wechselwirkungen mit den jeweils anderen Komponenten bereitstellen.

[0011] Gelöst wird diese Aufgabe durch die Bereitstellung eines Waschmitteladditivs, insbesondere zur Verbesserung des Weichgriffs von textilen Erzeugnissen, welches mindestens die folgenden Komponenten enthält: a) mindestens ein Tonmineral; und b) mindestens ein N-Vinylpyrrolidon-Copolymer, wobei das mindestens eine N-Vinylpyrrolidon-Copolymer N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und kationische Monomereinheiten umfasst die ausgewählt sind aus der

Gruppe bestehend aus quaternisierten N-Vinylimidazol-Monomereinheiten, quaternisierten N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat-Monomereinheiten und von Diallyldimethylammoniumsalzen abgeleitete Monomereinheiten.

[0012] Weiter lehrt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Waschmitteladditivs, mindestens umfassend die folgenden Schritte: a) Bereitstellen mindestens eines Tonminerals, insbesondere mindestens einen smektischen Tonminerals; b) Bereitstellen mindestens eines N-Vinylpyrrolidon-Copolymers, wobei das mindestens eine N-Vinylpyrrolidon-Copolymer N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und kationische Monomereinheiten umfasst, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus quaternisierten N-Vinylimidazol-Monomereinheiten, quaternisierten N,N-Dialkyl-aminoalkyl(meth)acrylat-Monomereinheiten und von Diallyldimethylammoniumsalzen abgeleitete Monomereinheiten; und c) Mischen des mindestens einen Copolymers, das N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und kationische Monomereinheiten umfasst, und des mindestens einen Tonminerals.

[0013] Zudem lehrt die vorliegende Erfindung Verwendungen des erfindungsgemässen Waschmitteladditivs als Komponente einer Wasch-, Reinigungs-, und/oder Pflegeformulierung und/oder zur Herstellung einer Wasch-, Reinigungs-, und/oder Pflegeformulierung.

[0014] Bevorzugte Ausführungsformen sind jeweils in den Unteransprüchen angegeben.

[0015] Während der zahlreichen Versuche, die zu der vorliegenden Erfindung geführt haben, stellten die Erfinder überraschenderweise fest, dass ausgewählte, positiv geladene Copolymere in Gegenwart von Tonmineralien zu sehr guten Waschergebnissen und insbesondere zu einem sehr guten Weichgriff führen und überraschenderweise keine ungünstigen, zu einer Verschlechterung des Weichgriffs führenden Wechselwirkungen zwischen dem positiv geladenen Copolymer und dem geladene Teilchen beziehungsweise Abschnitte umfassenden Tonmineral oder der Waschgutoberfläche auftreten.

[0016] Gemäss einem Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Waschmitteladditiv, insbesondere zur Verbesserung des Weichgriffs von textilen Erzeugnissen, bereit, wobei dieses mindestens die folgenden Komponenten aufweist:

a) mindestens ein Tonmineral; und

b) mindestens ein N-Vinylpyrrolidon-Copolymer, das N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und kationische Monomereinheiten umfasst, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus quaternisierten N-Vinylimidazol-Monomereinheiten, quaternisierten N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat-Monomereinheiten und von Diallyldimethylammoniumsalzen abgeleitete Monomereinheiten.

[0017] Sehr gute Waschergebnisse und ein äusserst guter Weichgriff können beispielsweise erhalten werden, wenn die kationischen Monomereinheiten Monomereinheiten umfassen oder aus diesen bestehen, die jeweils mindestens ein quaternisiertes Stickstoffatom aufweisen.

[0018] Der Begriff "Waschmitteladditiv", wie er in der vorliegenden Anmeldung verwendet wird, umfasst dabei sowohl Waschmitteladditive, die beispielsweise zu Waschmittelformulierungen, sowie deren wässrigen Lösungen zugesetzt werden können oder zu deren Herstellung verwendet werden können, als auch Waschmitteladditive, die vor oder nach einer Verwendung einer Waschmittelformulierung auf das Waschgut oder in die Waschflüssigkeit auf oder eingebracht werden können. Insbesondere umfasst der Begriff "Waschmitteladditiv" auch Formulierungen, wie beispielsweise Waschpulver, flüssige Waschmittel, Weichspüler, die in der Form, wie diese an Verbraucher bereitgestellt werden, oder in jeglicher Herstellungsvorstufe hiervon, vorliegen können.

[0019] Bei dem mindestens einen Tonmineral kann es sich sowohl um einen natürlichen als auch einen synthetisch hergestellten Ton handeln. Die Begriffe Ton beziehungsweise Tonmineral werden hierin gleichbedeutend verwendet. Auf den Aufbau besonders vorteilhafter Tonmineralien wird in den nächsten Abschnitten ausführlich eingegangen. Der Einfluss von Tonmineralen auf den Weichgriff von Textilfasern, wie beispielsweise Baumwolle, kann dadurch erklärt werden, dass sich das Tonmineral aufgrund seiner morphologischen Eigenschaften (wie z.B. plättchenförmige Aluminosilicate mit einem Teilchengrössendurchmesser kleiner als 2 μm), und seiner chemisch-physikalischen Eigenschaften (wie z.B. dem Gleitverhalten), zwischen und/oder auf Fasern, insbesondere Baumwollfasern ablagert. Dadurch können die Fasern untereinander besser gleiten, was zur Verbesserung des Weichgriffs führt. Neben der Verbesserung des Weichgriffs unterstützt der Ton auch den Waschvorgang, indem er Schmutzpartikel absorbiert und diese im Nachwaschen leichter entfernt werden können.

[0020] Gemäss einer Ausführungsform umfasst die kationische Monomereinheit weniger als 4 quaternisierte Stickstoffatome, gemäss einer weiteren Ausführungsform weniger als 3 Stickstoffatome. Gemäss einer Ausführungsform enthält die kationische Monomereinheit ein quaternisiertes Stickstoffatom. Das quaternisierte Stickstoffatom der kationischen Monomereinheit trägt gemäss einer Ausführungsform zumindest eine

[0021] Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen. Gemäss einer Ausführungsform trägt das quaternisierte Stickstoffatom der kationischen Monomereinheit zumindest eine Alkylgruppe, welche ausgewählt ist aus Methylgruppe, Ethylgruppe und Propylgruppe.

[0022] Eine kationische Monomereinheit kann eine oder mehrere eine negative Ladung aufweisende Gruppen, bei-

spielsweise Carbonsäuregruppen, umfassen, vorzugsweise ist sie jedoch frei von diesen Gruppen.

[0023] Der Anteil an N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten am Copolymer beträgt vorzugsweise zumindest 10 mol-%, gemäß einer weiteren Ausführungsform zumindest 20 mol-%. Insbesondere wenn das Copolymer neben den N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten nur noch kationische Monomereinheiten umfasst, kann der Anteil der N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten gemäß einer Ausführungsform größer als 30 mol-%, gemäß einer weiteren Ausführungsform größer als 40 mol-% gewählt werden. Gemäß einer Ausführungsform beträgt der Anteil der N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten am Copolymer weniger als 90 mol-%, gemäß einer weiteren Ausführungsform weniger als 80 mol-%. Insbesondere bei Ausführungsformen, bei welchen das Copolymer neben den N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und den kationischen Monomereinheiten noch weitere Monomereinheiten umfasst, insbesondere ungeladene Monomereinheiten, kann der Anteil der N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten am Copolymer weniger als 60 mol-%, gemäß einer Ausführungsform weniger als 50 mol-% betragen.

[0024] Der Anteil der kationischen Monomereinheiten am Copolymer beträgt gemäß einer Ausführungsform zumindest 5 mol-%, gemäß einer weiteren Ausführungsform zumindest 10 mol-%. Gemäß einer Ausführungsform beträgt der Anteil der kationischen Monomereinheiten an dem Copolymer weniger als 60 mol-%, gemäß einer weiteren Ausführungsform weniger als 50 mol-% und gemäß einer weiteren Ausführungsform weniger als 45 mol-%.

[0025] Der Begriff "quaternisiertes Stickstoffatom", wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, beschreibt ein Stickstoffatom, das Bindungen zu vier Kohlenstoffatomen aufweist, wobei zwei dieser Bindungen auch zu demselben Kohlenstoffatom erfolgen können.

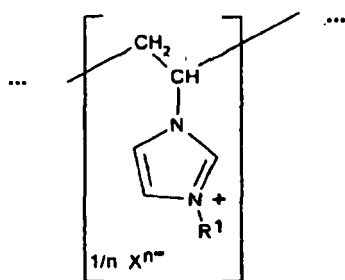
[0026] Die kationischen Monomereinheiten können beispielsweise Monomereinheiten umfassen oder aus diesen bestehen, die aliphatische Monomereinheiten darstellen und/oder mindestens eine $-(CH_2)_n-$ - Gruppierung mit $n=1$ bis 24 und/oder mindestens eine $-(CH_3)$ - Gruppierung umfassen. Der Begriff aliphatische Monomereinheiten umfasst Monomereinheiten, die jeweils mindestens eine $-(CH_2)_n-$ - Gruppierung mit $n=1$ bis 24 und/oder jeweils mindestens eine $-(CH_3)$ - Gruppierung umfassen, sowie kein aromatisches Ringsystem aufweisen. Ein vorteilhafter Weichgriff kann insbesondere erhalten werden, wenn die mindestens eine kationische Monomereinheit eine vorteilhafte Größe in einem spezifischen Größenbereich aufweist und beispielsweise zwischen 6 und 40 Atome, vorzugsweise zwischen 7 und 35, bevorzugt zwischen 7 und 28 Atomen umfasst.

[0027] Insbesondere kann eine kationische Monomereinheit zwischen beispielsweise 5 und 36, vorzugsweise zwischen 6 und 18, bevorzugt zwischen 6 und 12 Kohlenstoffatomen umfassen. Zudem kann eine kationische Monomereinheit von beispielsweise 0 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 4 Sauerstoffatomen umfassen.

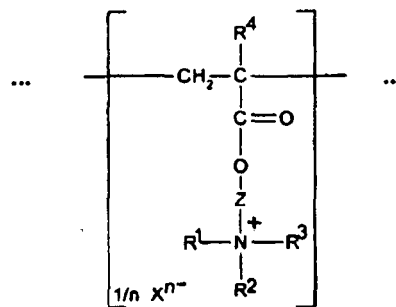
[0028] Gemäß einer Ausführungsform werden als kationische Monomereinheiten Monomereinheiten verwendet, welche sich von N-Vinyl- oder N-Allylverbindungen ableiten, wobei diese gemäß einer Ausführungsform zumindest ein weiteres Stickstoffatom umfassen, welches gemäß einer Ausführungsform als quaternäres Stickstoffatom vorliegt. Gemäß einer weiteren Ausführungsform leiten sich die kationischen Monomereinheiten von (Meth)acrylaten ab, welche zumindest ein quaternäres Stickstoffatom umfassen.

[0029] Der Begriff "Monomereinheit" beschreibt ein Bauelement des Copolymers, wie es in einem Polymer, insbesondere Copolymer, nach erfolgter Polymerisation der jeweiligen Monomeren in polymerisierter Form im Polymer, insbesondere Copolymer, vorliegt. Beispielsweise weist ein Copolymer, das 100 Monomereinheiten umfasst, wovon 30 Monomereinheiten N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten sind, einen Anteil an N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten von 30 mol-% auf.

[0030] Waschmittel oder Waschmitteladditive mit sehr vorteilhaften Waschergebnissen, insbesondere einem sehr vorteilhaften Weichgriff, können insbesondere erhalten werden, wenn die kationischen Monomereinheiten aus Monomereinheiten bestehen oder eine oder mehrere Monomereinheiten umfassen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus, quaternisierten N-Vinylimidazol-Monomereinheiten, quaternisierten N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat-Monomereinheiten und von Diallyldimethylammoniumsalzen abgeleiteten Monomereinheiten. Quaternisierte N-Vinylimidazol-Monomereinheiten können die nachstehende Formel I und quaternisierte N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat-Monomereinheiten können die nachstehende Formel II aufweisen:



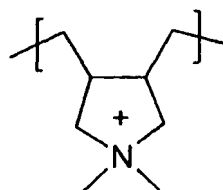
I



II

[0031] Die vorstehend gezeigten Formeln zeigen Ausschnitte aus einem Copolymer. Das Element -Z- kann eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenyl-Kette sein. Das Element -Z- kann beispielsweise von 1 bis 30 Kohlenstoffatome, vorzugsweise von 1 bis 8 Kohlenstoffatome, bevorzugt von 2 bis 6 Kohlenstoffatome, aufweisen. Die geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenyl-Kette kann beispielsweise von 0 bis 4, gemäß einer Ausführungsform von 1 bis 3 Doppelbindungen umfassen, wobei sie anwendungsspezifisch auch frei von Doppelbindungen sein kann. Zudem kann die Alkyl- oder Alkenyl-Kette einen oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus -OH, -NH₂, -NHR¹, -NR¹R², -NR¹R²R³⁺ und -SH als Substituenten aufweisen, wobei R¹, R², R³ nachstehend definiert sind. Vorzugsweise weist die Alkyl- oder Alkenyl-Kette 0 bis 3 dieser vorstehend genannten Substituenten auf, wobei es sich hierbei um gleiche oder unterschiedliche Substituenten handeln kann. Weiterhin kann die Alkyl- oder Alkenyl-Kette mindestens ein oxosubstituiertes Kohlenstoffatom -(C=O)- aufweisen. Besonders gute Ergebnisse konnten erhalten werden, wenn es sich bei dem Element -Z- um -(CH₂)_p- mit p = 1 bis 6, vorzugsweise p = 1 bis 3 handelt. Bei den Resten -R¹, -R², -R³ kann es sich insbesondere um geradkettige oder verzweigte, gesättigte Alkylreste mit einer Kettenlänge von 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, weiter vorzugsweise um Methyl-, Ethyl- und Propyl-Reste handeln. Bei -R⁴ kann es sich um -CH₃ oder -H handeln; vorzugsweise handelt es sich bei den quaternisierten N,N-Dialkylaminoalkyl-(meth)acrylat-Monomereinheiten um N,N-Dialkylaminoalkylmethacrylat-Monomereinheiten.

[0032] Von Diallyldimethylammoniumsalzen abgeleitete Monomereinheiten weisen eine Struktur der folgenden Formel auf:



[0033] Insbesondere kann es sich bei quaternisierten N,N-Dialkylamino-alkylmethacrylat-Monomereinheiten um eine oder mehrere quaternisierte Monomereinheiten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus, mit Ethylgruppe quaternisierter N,N-Dimethylaminomethylmethacrylat-, mit Ethylgruppe quaternisierter N,N-Diethyl-aminomethylmethacrylat-, mit Ethylgruppe quaternisierter N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat-, mit Ethylgruppe quaternisierter N,N-Diethylaminoethylmethacrylat-, mit Ethylgruppe quaternisierter N-Ethyl-N-methylaminomethylmethacrylat-, mit Methylgruppe quaternisierter N,N-Dimethylaminomethylmethacrylat, mit Methylgruppe quaternisierter N,N-Diethylaminomethylmethacrylat-, mit Methylgruppe quaternisierter N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat-, mit Methylgruppe quaternisierter N,N-Diethylaminoethylmethacrylat- und mit Methylgruppe quaternisierter N-Ethyl-N-methylaminomethylmethacrylat-Einheit.

[0034] Als Gegenanionen 1/n Xⁿ⁻ (mit n ≥ 1, insbesondere n = 1 bis 4) zu kationischen Monomereinheiten des Copolymers können von einem Fachmann auf Basis seines allgemeinen Fachwissens und der Lehre der vorliegenden Erfindung auswählbare einfach geladene Anionen X⁻ oder mehrfach geladene Anionen, beispielsweise X²⁻, X³⁻, usw. vorliegen, wobei auch Gemische unterschiedlicher Anionen eingesetzt werden können. Sehr gute Waschergebnisse können insbesondere erzielt werden, wenn das eine oder die mehreren Anionen ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Alkyl-OSO₃⁻, insbesondere CH₃-CH₂-OSO₃⁻, CH₃-OSO₃⁻, Cl⁻, Br⁻ und deren Gemischen.

[0035] Gemäß einer Ausführungsform können als kationische Monomereinheiten quaternisierte N-Vinylimidazol-Monomereinheiten eingesetzt werden. Experimentell wurde überraschenderweise gefunden, dass zum Erzielen eines guten Weichgriffs der Anteil an quaternisierten N-Vinylimidazol-Monomereinheiten in dem Copolymer beispielsweise von 0 bis weniger als 45 mol-%, vorzugsweise von 0 bis weniger als 30 mol-%, weiter vorzugsweise von 0 bis weniger als 20

mol-%, weiter vorzugsweise von 0,5 bis weniger als 20 mol-%, bevorzugt von 0 bis weniger als 12 mol-%, insbesondere von 0 bis weniger als 5 mol-%, betragen kann. Gemäß einer Ausführungsform kann das mindestens eine N-Vinylpyrrolidon-Copolymer frei von quaternisierten N-Vinylimidazol-Monomereinheiten sein.

[0036] Ohne dass die Erfindung auf die Richtigkeit dieser Annahme beschränkt wäre, wird angenommen, dass im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere Copolymere zu in besonderem Maße zufriedenstellenden Waschergebnissen, insbesondere einem guten Weichgriff führen, die zumindest teilweise kationische Monomereinheiten umfassen, die über eine strukturell bedingte Beweglichkeit der kationischen, insbesondere einer kationischen, mindestens ein quaternisiertes Stickstoffatom aufweisenden Monomereinheit verfügen. Eine derartige strukturell bedingte Beweglichkeit kann beispielsweise durch das Vorliegen mindestens einer geradkettigen oder verzweigten Alkylkette, die insbesondere mit dem quaternisierten Stickstoffatom verbunden ist und mindestens ein, vorzugsweise mindestens zwei, bevorzugt mindestens drei Kohlenstoffatome umfassen kann, hervorgerufen werden. Durch das Vorliegen einer derartigen Alkylkette kann das Element mit positiver Ladung, insbesondere das quaternisierte Stickstoffatom, entweder von der Polymerhauptkette beabstandet vorliegen und/oder wird aus sterischen Gründen an einer Annäherung an die Polymerhauptkette gehindert. Ohne dass die Erfindung auf die Richtigkeit dieser Annahme beschränkt wäre, wird angenommen, dass dies bei einem Waschvorgang zu einer ungehinderteren Wechselwirkung mit Wassermolekülen, Waschmitteladditivkomponenten, insbesondere dem mindestens einen Tonmineral, sowie dem Waschgut und den zu entfernenden Schmutzsubstanzen führen kann.

[0037] Herstellungsverfahren für kationische Verbindungen, die beispielsweise ein quaternisiertes Stickstoffatom aufweisen, sind einem Fachmann bekannt und sind beispielsweise in J. March, "Advanced Organic Chemistry", 3. Aufl., 1985, ISBN 0-471-85472-7, J. Wiley & Sons, Inc., S. 364-5 und den dort genannten Literaturstellen beschrieben. Eine Quaternisierung kann beispielsweise und in nicht einschränkender Weise u.a. durch eine Umsetzung mit Methylchlorid oder mit Dimethylsulfat erfolgen. Eine Erzeugung oder Einführung einer positiv geladenen Gruppe, beispielsweise eine Quaternisierung eines Stickstoffatoms kann sowohl vor, als auch nach der Copolymerisation durchgeführt werden. Vorzugsweise kann die Quaternisierung durch Anlagerung eines Methyl- oder Ethylrests an das Stickstoffatom erfolgen.

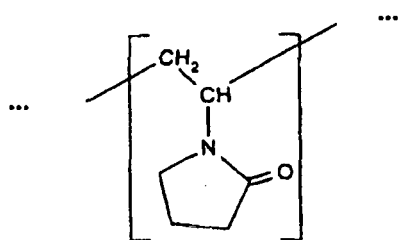
[0038] Das kationische Monomereinheiten umfassende N-Vinylpyrrolidon-Copolymer kann neben den Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und den kationischen Monomereinheiten gemäß einer Ausführungsform auch noch zumindest eine weitere Comonomereinheit umfassen, welche keine kationische Ladung trägt. Bevorzugt umfasst die zumindest eine weitere Comonomereinheit kein quaternisiertes Stickstoffatom. Gemäß einer Ausführungsform ist die zumindest eine weitere Comonomereinheit ungeladen.

[0039] Die zumindest eine weitere Comonomereinheit ist gemäß einer Ausführungsform aus einer N-Vinyl-Verbindung abgeleitet. Gemäß einer Ausführungsform ist die zumindest eine weitere Comonomereinheit abgeleitet von einem Monomer, welches ausgewählt ist aus der Gruppe von N-Vinylimidazol und N-Vinylcaprolactam.

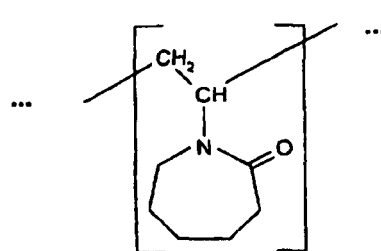
[0040] Der Anteil der zumindest einen weiteren Comonomereinheit am Copolymer beträgt gemäß einer Ausführungsform weniger als 75 mol-%, gemäß einer weiteren Ausführungsform weniger als 55 mol-% und gemäß noch einer Ausführungsform weniger als 45 mol-%. Gemäß einer Ausführungsform beträgt der Anteil der zumindest einen weiteren Comonomereinheit zumindest 2 mol-%, gemäß einer weiteren Ausführungsform zumindest 5 mol-%.

[0041] Gemäß einer Ausführungsform kann das kationische Monomereinheiten umfassende N-Vinylpyrrolidon-Copolymer N-Vinylcaprolactam-Monomereinheiten umfassen, wobei der Anteil an N-Vinylcaprolactam-Monomereinheiten in dem Copolymer vorzugsweise zwischen 0,1 und 75 mol-%, bevorzugt zwischen 2 und 55 mol-%, beträgt. Besonders vorteilhafte Waschergebnisse können beispielsweise erhalten werden, wenn das Verhältnis N-Vinylcaprolactam-Monomereinheiten zu N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten vorzugsweise von 1:8 bis 8:1, bevorzugt von 1:2 bis 2:1 beträgt, bezogen auf die Anzahl an Monomereinheiten. Das Verhältnis N-Vinylcaprolactam-Monomereinheiten zu kationischen, beispielsweise mindestens ein quaternisiertes Stickstoffatom aufweisenden Monomereinheiten kann vorzugsweise von 10:1 bis 1:1, bevorzugt von 9:1 bis 2:1 betragen, bezogen auf die Anzahl an Monomereinheiten.

[0042] Die nachstehende Formel III zeigt eine N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheit und Formel IV eine N-Vinylcaprolactam-Monomereinheit, wie sie beispielsweise in einem Copolymer vorliegen können:



III



IV

[0043] Bei dem erfindungsgemäßen Waschmitteladditiv wurde überraschend gefunden, dass bei Verwendung einer Kombination aus mindestens einem Tonmineral und mindestens einem N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und kationische, beispielsweise mindestens ein quaternisiertes Stickstoffatom aufweisende Monomereinheiten aufweisenden Copolymer ein hochwertiger Weichgriff erreicht wird. Überraschenderweise stellte sich während der zahlreichen Ver-

suche, die zu der vorliegenden Erfindung führten heraus, dass die erfindungsgemäßen Waschmitteladditive bei zahlreichen Anwendungen zu Waschergebnissen führen, insbesondere unter dem Aspekt des Weichgriffs, die Waschergebnissen unter Verwendung von Waschmitteladditiven auf Basis von Tonmineralien und Copolymeren, die diese Monomereinheiten-Kombination nicht umfassen, überlegen sind.

[0044] Die N-Vinylpyrrolidon-Copolymere können sowohl mit regelmäßig oder unregelmäßig alternierenden Struktur-

einheiten (bspw. -A-B-A-B-A- oder -A-A-A-B-B-A-B-B-B-), als auch als Blockcopolymere vorliegen (bspw. A_x-B_y). Mögliche, nicht beschränkende Strukturen für Blockcopolymere schließen A_xB_y -Blockcopolymere, $A_xB_yA_z$ -Triblockcopolymere, $A_xB_yC_z$ -Triblockcopolymere, $A_y(B_x)_z$ -Blockcopolymere oder Copolymere mit einer Block A-Rückgratkette und B-Seitenketten (Kammpolymere), sowie Gemische der Vorgenannten mit ein.

[0045] Ein N-Vinylpyrrolidon-Copolymer kann beispielsweise mindestens 20, vorzugsweise mindestens 30 Monomereinheiten umfassen. Zudem kann ein N-Vinylpyrrolidon-Copolymer beispielsweise mindestens 5, vorzugsweise mindestens 15 kationische, insbesondere jeweils mindestens ein quaternisiertes Stickstoffatom aufweisende Monomereinheiten aufweisen.

[0046] Ohne dass die Erfindung auf die Richtigkeit dieser Annahme beschränkt wäre, wird angenommen, dass die Kombination aus mindestens einem Tonmineral und mindestens einem N-Vinylpyrrolidon-Copolymer, das neben N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten auch kationische, beispielsweise mindestens ein quaternisiertes Stickstoffatom aufweisende Monomereinheiten aufweist, die Abscheidung des Tonminerals auf der Textilfaser vorteilhaft beeinflusst und dadurch den Weichgriff des Tonminerals erhöht. Von Vorteil ist hierbei insbesondere, dass bei einem Copolymer, das neben N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten auch kationische, beispielsweise mindestens ein quaternisiertes Stickstoffatom aufweisende Monomereinheiten aufweist, die positive Ladung in einer Weise bereitgestellt wird, die eine günstige, insbesondere synergistische Wechselwirkung mit den Tonmineralien ermöglicht.

[0047] Gute Waschergebnisse können erhalten werden, wenn das Waschmitteladditiv bezogen auf das Gesamtgewicht an dem mindestens einen Tonmineral, mehr als 0,001 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 0,01 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mehr als 0,1 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon-Copolymer aufweist. Bei einem Zusatz von mehr als 0,3 Gew.-% wird meist keine weitere Verbesserung beobachtet, so dass ein höherer Anteil an N-Vinylpyrrolidon-Copolymer unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht mehr bzw. allenfalls eingeschränkt sinnvoll ist. In Abhängigkeit von dem zu reinigenden Waschgut ist üblicherweise ein Zusatz von bis zu 0,06 Gew.-% ausreichend, um die gewünschten Wascheigenschaften zu erhalten. Insbesondere kann der Gehalt an N-Vinylpyrrolidon-Copolymer von 10^{-4} bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 10^{-3} bis 1 Gew.-%, bevorzugt von 10^{-3} bis 0,3 Gew.-%, ganz besonderes bevorzugt von 0,1 bis 0,3 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht an dem mindestens einen Tonmineral betragen.

[0048] Waschmitteladditive, die zu einem sehr guten Weichgriff führen, können beispielsweise ein Gesamtgewicht an kationischen Monomereinheiten des oder der N-Vinylpyrrolidon-Copolymers/-Copolymere aufweisen, das beispielsweise bis zu 0,15 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,1 Gew.-%, bevorzugt bis zu 0,09 Gew.-%, weiter bevorzugt bis zu 0,05 Gew.-%, noch weiter bevorzugt bis zu 0,03 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 0,09 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht an dem mindestens einen Tonmineral.

[0049] Insbesondere kann das Waschmitteladditiv, bezogen auf das Gesamtgewicht an dem mindestens einen Tonmineral, mehr als 0,001 Gew.-%, bevorzugt mehr als 0,01 Gew.-% Copolymer, umfassend N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und quaternisierte N-Vinylimidazol-Monomereinheiten, enthalten und/oder mehr als 0,001 Gew.-%, bevorzugt mehr als 0,01 Gew.-% Copolymer, umfassend N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und quaternisierte N,N-Dialkylaminoalkylmethacrylate, enthalten.

[0050] Das Waschmitteladditiv kann zudem mindestens ein Tensid umfassen, wobei das Tensid auf Basis des allgemeinen Fachwissens und der Lehre der vorliegenden Erfindung ausgewählt werden kann. Bei Tensiden handelt es sich um geladene (ionisches Tensid) bzw. ungeladene (nichtionisches Tensid), grenzflächenaktive organische Verbindungen, wobei zumindest ein hydrophiler Molekülabschnitt in polaren Lösungsmitteln löslich und in unpolaren Lösungsmitteln schlecht beziehungsweise nicht löslich ist. Des Weiteren enthält das Tensid mindestens einen weiteren hydrophoben Molekülabschnitt, der in unpolaren Lösungsmitteln löslich und in polaren Lösungsmitteln schlecht beziehungsweise nicht löslich ist. Eine allgemeine Definition für Tenside findet sich auch beispielsweise im Römpp Chemie-Lexikon, 9 Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1995, S. 4495-4499. Demnach sind Tenside Substanzen, welche die Grenzflächen-pannung herabsetzen und einen charakteristischen Aufbau aus mindestens einer hydrophilen und einer hydrophoben Gruppe aufweisen.

[0051] Als Tonmineralien können dem Fachmann bekannte Tonmineralien eingesetzt werden. Besonders vorteilhafte Waschergebnisse, insbesondere ein besonders guter Weichgriff, konnte erhalten werden, wenn es sich bei den Tonmineralien um smektische Tonmineralien handelt. Diese Tone besitzen einen Aufbau aus schichtförmigen Polysilicateinheiten. Beispiele für smektische Tonminerale sind Beidellite, Hectorite, Saponite, Stevensite, Nontronite und Montmo-

rillonite bzw. Bentonite.

[0052] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das mindestens eine Tensid mindestens ein nichtionisches Tensid. Häufig wiederkehrende Strukturelemente bei nichtionischen Tensiden sind dabei hydrophobe Kohlenwasserstoffketten und hydrophile Ethylenoxidketten, Propylenoxidketten oder Polyole. Nicht beschränkende Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholethoxylate, Polyethylenglycolether, Alkylglycoside, Alkylpolyglycoside, Sorbitanfett-

säureester, Alkylphenylethoxylate, Alkylphosphinoxide und Silicontenside.

[0053] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das mindestens eine N-Vinylpyrrolidon-Copolymer lediglich N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und kationische Monomereinheiten, sowie optional N-Vinylcaprolactam-Monomereinheiten. Nach einer alternativen Ausführungsform enthält das mindestens eine Copolymer jedoch neben den N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und kationischen Monomereinheiten noch ein oder mehrere andere Monomereinheiten. Diese eine oder mehrere anderen Monomereinheiten können in einem Anteil von 0,1 bis 20 mol-% in dem N-Vinylpyrrolidon-Copolymer enthalten sein. Geeignete Monomere, die nach einer Polymerisierung als Monomereinheiten vorliegen, sind beispielsweise Vinylimidazol, Vinyloxazolidon, Vinylpropionat, Vinylacetat, N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate, Methyl- und/oder Ethyl(meth)-acrylat und insbesondere Monomere, die nach einer Polymerisierung Monomereinheiten ergeben, die der kationischen, beispielsweise mindestens ein quaternisiertes Stickstoffatom aufweisenden Monomereinheit in ungeladener Form, beispielsweise in nicht quaternisierter Form entsprechen, das heißt beispielsweise N-Vinylimidazol oder ein aus der jeweiligen kationischen, mindestens ein quaternisiertes Stickstoffatom aufweisenden Monomereinheit durch Abspaltung eines positiven Alkylrests und des dazugehörigen Gegenanions abgeleitetes N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat.

[0054] Ein Copolymer kann aus mindestens zwei unterschiedlichen Monomereinheiten aufgebaut sein, optional kann es jedoch aus einer beliebigen Anzahl an unterschiedlichen Monomereinheiten, beispielsweise zwei bis vier Monomereinheiten aufgebaut sein.

[0055] Nach einer bevorzugten Ausführungsform weist das N-Vinylpyrrolidon-Copolymer allgemein einen Gehalt an N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten von etwa 1 bis 99 mol-%, vorzugsweise 5 bis 90 mol-%, bevorzugt 35 bis 85 mol-%, auf.

[0056] Es ist auch bevorzugt, dass das mindestens eine N-Vinylpyrrolidon-Copolymer einen Anteil an kationischen, beispielsweise mindestens ein quaternisiertes Stickstoffatom aufweisenden, Monomereinheiten von mindestens etwa 5 mol-%, vorzugsweise mindestens 10 mol-%, weiter bevorzugt mindestens 20 mol-%, weiter bevorzugt mindestens 30 mol-%, insbesondere 5 bis 40 mol-% aufweist. So wurde gefunden, dass die Verbesserung des Weichgriffs mit steigendem Gehalt bzw. Anteil an kationischen Monomereinheiten in dem mindestens einen N-Vinylpyrrolidon-Copolymer überraschend zunimmt. Weiter ist es bevorzugt, dass das N-Vinylpyrrolidon-Copolymer einen Anteil an kationischen Monomereinheiten von nicht mehr als etwa 96 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 80 mol-%, weiter bevorzugt nicht mehr als 45 mol-%, aufweist.

[0057] Waschmitteladditive, bei denen ein äußerst guter Weichgriff erzielt wurde, können beispielsweise mindestens ein N-Vinylpyrrolidon-Copolymer aufweisen, worin das Gesamtgewicht an kationischen Monomereinheiten von 9 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise von 28 bis 38 Gew.-%, vorzugsweise von 32 bis 34 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht an Monomereinheiten des mindestens einen N-Vinylpyrrolidon-Copolymers, wobei das Gewicht der Gegenionen der kationischen Monomereinheiten nicht berücksichtigt wird.

[0058] Weiterhin können Waschmitteladditive, bei denen ein äußerst guter Weichgriff erzielt wurde, beispielsweise mindestens ein N-Vinylpyrrolidon-Copolymer aufweisen, worin das Gesamtgewicht an N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten von 39 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 62 bis 72 Gew.-%, vorzugsweise von 66 bis 68 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht an Monomereinheiten des mindestens einen N-Vinylpyrrolidon-Copolymers, wobei das Gewicht der Gegenionen der kationischen Monomereinheiten nicht berücksichtigt wird.

[0059] Insbesondere können Waschmitteladditive mindestens ein N-Vinylpyrrolidon-Copolymer aufweisen, worin das Gesamtgewicht an N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten vorzugsweise von 39 bis 80 Gew.-% beträgt und das Gesamtgewicht an kationischen Monomereinheiten vorzugsweise von 9 bis 45 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht an Monomereinheiten des mindestens einen N-Vinylpyrrolidon-Copolymers, wobei das Gewicht der Gegenionen der kationischen Monomereinheiten nicht berücksichtigt wird.

[0060] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Waschmitteladditivs weist das N-Vinylpyrrolidon-Copolymer ein Gewichtsverhältnis von dem Gesamtgewicht an im N-Vinylpyrrolidon-Copolymer enthaltenen N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten zu dem Gesamtgewicht an im N-Vinylpyrrolidon-Copolymer enthaltenen kationischen, beispielsweise mindestens ein quaternisiertes Stickstoffatom aufweisenden Monomereinheiten zwischen etwa 90:10 und 10:90, insbesondere zwischen etwa 70:30 und 30:70 auf, wobei das Gewicht an Gegenionen der kationischen Monomereinheiten nicht berücksichtigt wird. Unter verfahrenstechnischen Gesichtspunkten werden bevorzugt wässrige Fluide, insbesondere wässrige Lösungen (beispielsweise 10 bis 30 Gew.-%-ig, vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%-ig, bevorzugt etwa 20 Gew.-%-ig, bezogen auf das Gesamtgewicht des wässrigen Fluids) von N-Vinylpyrrolidon-Copolymeren verwendet.

[0061] Nicht-einschränkende, lediglich beispielhaft genannte N-Vinylpyrrolidon-Copolymere können ein Gewichtsver-

hältnis von dem Gesamtgewicht an im N-Vinylpyrrolidon-Copolymer enthaltenen N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten zu dem Gesamtgewicht an kationischen Monomereinheiten, insbesondere an mit einer Alkylgruppe, beispielsweise einer Ethylgruppe quaternisierten Dimethylaminomethylmethacrylat-Monomereinheiten oder mit einer Alkylgruppe, beispielsweise einer Ethylgruppe quaternisierten Dimethylaminoethylmethacrylat-Monomereinheiten, (ohne Berücksichtigung des Gewichts der Gegenionen) im Bereich von 70:30 bis 65:35 aufweisen. Weitere lediglich beispielhaft genannte N-Vinylpyrrolidon-Copolymere können ein Gewichtsverhältnis des Gesamtgewichts an im N-Vinylpyrrolidon-Copolymer enthaltenen weiteren Comonomereinheiten, insbesondere N-Vinylcaprolactam-Monomereinheiten, zu dem Gesamtgewicht an im N-Vinylpyrrolidon-Copolymer enthaltenen N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten zu dem Gesamtgewicht an im N-Vinylpyrrolidon-Copolymer enthaltenen kationischen Monomereinheiten, insbesondere mit einer Methylgruppe quaternisierten N-Vinylimidazol-Monomereinheiten, (ohne Berücksichtigung des Gewichts der Gegenionen) im Bereich von (45 bis 55):(35 bis 45):(5 bis 15) aufweisen.

[0062] Die N-Vinylpyrrolidon-Copolymere weisen bevorzugt eine Molmasse im Bereich von 100.000 bis 1.000.000 g/mol auf. Bevorzugte Bereiche für die Molmasse sind 300.000 - 1.000.000 g/mol sowie 500.000 bis 1.000.000 g/mol.

[0063] In einer weiteren Ausführungsform enthält das Waschmitteladditiv mindestens ein Carrageenan. Überraschenderweise wurde gefunden, dass das Carrageenan sowohl für sich genommen, als auch in Verbindung mit dem Tonmineral, dem Tensid und/oder dem N-Vinylpyrrolidon-Copolymer, den Weichgriff weiter verbessert.

[0064] Carrageenane sind dem Fachmann als solche bekannt und es können alle geläufigen Carrageenane im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Sie sind die Salze von linearen Galaktose-Polysacchariden (marinen Ursprungs).

[0065] Kommerziell bedeutungsvoll sind λ -Carrageenan, K-Carrageenan und ι -Carrageenan. λ -Carrageenan ist ein Kettenmolekül, das aus dimeren Bausteinen, β -D-Galactosido(1,4)- α -D-Galactose, aufgebaut ist. Diese Dimere sind dabei 1,3-glycosidisch miteinander verknüpft. Die primäre Alkoholgruppe der α -D-Galactose ist mit Schwefelsäure verestert, und die Hydroxygruppen am C2 beider Galactosen sind ebenfalls zu etwa 70% mit Schwefelsäure verestert. λ -Carrageenan hat demnach einen Sulfat-Gehalt zwischen 32 und 39%. K- und ι -Carrageenan sind aus dem Dimer Carrabiose aufgebaut, in welchem β -D-Galactose 1,4-glycosidisch an α -D-3,6-Anhydrogalactose gebunden ist. Diese Dimere sind durch 1,3-glycosidische Bindungen zu einem Kettenmolekül verknüpft. Der Unterschied zwischen den beiden Carrageenantypen liegt in der Sulfatierung. Beim K-Carrageenan befindet sich die Sulfatester-Gruppe am C-4 der Galactose, der Sulfat-Gehalt schwankt dabei zwischen 25 und 30%. Beim ι -Carrageenan ist zusätzlich die Hydroxygruppe am C-2 der Anhydrogalactose mit Schwefelsäure verestert. Der Sulfat-Gehalt liegt zwischen 28 und 35 %. Das durchschnittliche Molekulargewicht von Carrageenan liegt zwischen 100.000 g/mol und 800.000 g/mol.

[0066] Aufgrund ihrer Zulassung in Lebensmitteln (Carrageenan ist als E407 zugelassen) sind Carrageenane gesundheitlich und ökologisch unbedenkliche Zusatzstoffe.

[0067] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Waschmitteladditiv mindestens ein Carrageenan mit einem Molekulargewicht von 50.000 g/mol bis 1.000.000 g/mol, weiter bevorzugt 100.000 g/mol bis 800.000 g/mol.

[0068] In einer weiteren Ausführungsform enthält das Waschmitteladditiv mehr als 0,0001 Gew.-%, bevorzugt mehr als 0,001 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mehr als 0,01 Gew.-% Carrageenan, bezogen auf die Masse des Tonminerals. Bei einem Zusatz von mehr als 0,1 Gew.-% wird meist keine weitere Verbesserung beobachtet, so dass ein höherer Anteil an Carrageenan unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht mehr bzw. allenfalls eingeschränkt sinnvoll ist. Meist ist ein Zusatz von bis zu 0,06 Gew.-% ausreichend, um die gewünschten Eigenschaften zu erhalten.

[0069] Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform ist das smektische Tonmineral ein Bentonit. Wie beispielsweise in *R. Fahn, N. Schall, Tenside Detergents, 22. Jahrgang, Heft 2, 1985* beschrieben, besteht Bentonit zum größten Teil aus Montmorillonit. Das Aluminiumsilicat Montmorillonit ist dabei ein Dreischichtmaterial, aufgebaut aus zwei SiO_4 -Tetraederschichten, zwischen denen sich eine Oktaederschicht aus vorwiegend Aluminiumionen befindet. Durch isomorphen Ersatz der dreiwertigen Aluminiumionen durch zweiwertige Ionen, wie beispielsweise Calcium oder Magnesium, entsteht eine negative Überschussladung, die z.B. durch Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ ausgeglichen werden kann. Durch den Austausch dieser Kationen wirkt der Bentonit auch als Ionenaustauscher. Zusätzlich zu den unterschiedlichen Ladungen beeinflussen Kationen wie Na^+ und Ca^{2+} auch ganz wesentlich das Quellverhalten des Bentonits. So bewirken eingelagerte Calciumionen einen engeren schichtförmigen Aufbau, während eingelagerte Natriumionen eine offenere Schichtung des Bentonits erlauben. Zudem ist der Bentonit in der Lage, Tenside einzulagern und damit seine Absorptionsfähigkeit an textilen Gewebe zu verändern.

[0070] Nach einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung wurde auch gefunden, dass die Teilchengröße des Tonminerals einen Einfluss auf die Verbesserung des Weichgriffs haben kann. So hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn das Tonmineral in Teilchenform vorliegt, wobei mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 14 Gew.-%, weiter bevorzugt zwischen etwa 10 und 50 Gew.-% der Teilchen, weiter bevorzugt zwischen etwa 10 und 30 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße von weniger als etwa 600 nm aufweisen. Die Bestimmung der Teilchengrößen kann nach Standardverfahren wie der Laserbeugungsmethode mit einem Fritsch Particle Sizer Analysette 22 Economy (Fa. Fritsch, DE) nach den Angaben des Herstellers, auch bezüglich der Probenvorbehandlung, erfolgen. Die Probe

wird in deionisiertem Wasser ohne Zusatz von Hilfsmitteln homogenisiert und 5 Minuten mit Ultraschall behandelt. Nach einer alternativen Ausführungsform erfolgt die Teilchengrößenbestimmung wie in Jasmund / Lagaly, "Tonminerale und Tone", Steinkopf-Verlag Darmstadt (1993), Seite 16 und der dort in Bezug genommenen Literaturstelle Tributh & Lagaly (1986) "Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen", GIT Fachz. Lab 30:524 und 771, angegeben.

[0071] Die vorstehenden bevorzugten Teilchengrößen des Tonminerals gelten nach einem alternativen Aspekt der vorliegenden Erfindung auch unabhängig von dem Einsatz des Tonminerals in einem Waschmittel bzw. Waschmitteladditiv in Kombination mit dem N-Vinylpyrrolidon-Copolymer, dem Tensid und/oder dem Carrageenan.

[0072] In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform liegt das Tonmineral, insbesondere der Bentonit, in aktivierter Form vor, d.h. zwischen den Schichten gelagerte zwei- oder dreiwertige Kationen werden gegen einwertige Ionen, wie Natriumionen oder Protonen, ausgetauscht. Derartige aktivierte Tonminerale werden in an sich bekannter Weise, z.B. mit Soda, hergestellt. Durch den Austausch der Ionen erhöht sich die Quelfähigkeit des Bentonits, was wiederum die Absorptionseigenschaften beeinflusst.

[0073] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Tonmineral, insbesondere der Bentonit, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 50%, bevorzugt mindestens 60% und besonders bevorzugt mindestens 80% der Kationenaustauschkapazität (CEC) von einwertigen Kationen, wie beispielsweise Na^+ , K^+ oder NH_4^+ , insbesondere von Na^+ , gebildet wird.

[0074] Bevorzugt enthält das Waschmitteladditiv, insbesondere ein Waschmitteladditiv das als Zusatz zu Waschmittelformulierungen oder zur Herstellung von Waschmittelformulierungen verwendet wird, mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 85 Gew.-% Tonmineral, wie beispielsweise Bentonit, bezogen auf das Gesamtgewicht an Waschmitteladditiv. Der hohe Anteil an Tonmineral, wie z.B. Bentonit, senkt die Kosten des Waschmitteladditivs im Vergleich zum Tensid oder den weiteren polymeren Zusätzen. Zudem sind in vielen Fällen bei niedrigen Konzentrationen von Tensid und Polymer bzw. Copolymer keine chemikalienrechtlichen Einstufungen des Produkts erforderlich. Daraus resultieren niedrigere Kosten bei der Lagerung, dem Transport und der späteren Handhabung des Waschmitteladditivs.

[0075] Besonders bevorzugt ist das mindestens eine nichtionische Tensid des Waschmitteladditivs ausgewählt aus der Gruppe der Fettalkoholethoxylate und Polyethylenglycolether. Diese unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Herstellungsverfahren. Beide Gruppen weisen einen gleichen Grundaufbau aus einer linearen oder verzweigten hydrophoben Kohlenwasserstoffkette (C_x) und einer hydrophilen Ethylenoxidskette (EO_y) mit endständigen Alkoholgruppe(n) auf. Diese steuern sowohl die Effizienz, d.h. die notwendige Tensidmenge, als auch die Temperaturempfindlichkeit der Tensidklasse. Innerhalb der hydrophilen Ethylenoxidgruppe können zudem einzelne Ethylenoxideinheiten gegen Propylenoxideinheiten ausgetauscht sein. Die daraus resultierenden Änderungen des hydrophoben/ hydrophilen Charakters können dabei gezielt bei der Auswahl der Tenside genutzt werden. Vor allem die Fettalkoholethoxylate können aus natürlichen Rohstoffen gewonnen werden und sind in der Regel nahezu vollständig biologisch abbaubar.

[0076] Insbesondere bevorzugt enthält das Waschmitteladditiv bezogen auf das Gesamtgewicht an dem mindestens einen Tonmineral, mehr als 0,001 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 0,01 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mehr als 0,01 Gew.-% Fettalkoholethoxylat und/oder Polyethylenglycolether. Bei einem Zusatz von mehr als 0,1 Gew.-% wird meist keine weitere Verbesserung beobachtet, so dass ein höherer Anteil an Fettalkoholethoxylat und/oder Polyethylenglycolether unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht mehr bzw. allenfalls eingeschränkt sinnvoll ist. Meist ist ein Zusatz von bis zu 0,06 Gew.-% ausreichend, um die gewünschten Eigenschaften zu erhalten.

[0077] Bevorzugt enthält das Waschmitteladditiv, bezogen auf das Gesamtgewicht an dem mindestens einen Tonmineral, mehr als 0,05 Gew.-%, bevorzugt mehr als 0,5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mehr als 1 Gew.-% Wasserglas.

[0078] Das Gewichtsverhältnis zwischen N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und kationische Monomereinheiten umfassenden N-Vinylpyrrolidon-Copolymer zu Wasserglas kann von 1:10 bis 1:40, vorzugsweise von 1:15 bis 1:25 betragen.

[0079] Unter Wasserglas versteht man, (wie in Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, Walter de Gruyter, 942, 1995, beschrieben) Natrium- und Kaliumsilicate der allgemeinen Zusammensetzung $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ mit $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ und $n \approx 1, 2, 3, 4$, die in Wasser löslich sind und in der Technik häufig als mineralischer Leim verwendet werden. Da Wasserglas stark alkalisch und daher reizend ist, wird bevorzugt der Anteil an Wasserglas geringer als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt geringer als 3 Gew.-% gewählt. Die Prozentangaben beziehen sich auf den Feststoffanteil des Wasserglases. Das Modul ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$) des Wasserglases wird bevorzugt im Bereich von 2,4 bis 3,5, besonders bevorzugt 2,6 bis 3,4 gewählt. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass sich mit einem wasserglasbasierten Bindesystem z.B. Granulate einfacher lösen und damit verbesserte Weichgriffeffekte zeigen. Die Verwendung von Wasserglas vermeidet zudem die Bildung von kompakten Flocken aus geladenen Polymeren und entgegengesetzt geladenen Tonlamellen, die sich einerseits schlechter lösen und andererseits sich deshalb auch im geringeren Umfang auf der Faser deponieren würden. Dieser Effekt kann umgangen werden, indem man ein wässriges Bindemittelsystem verwendet, welches auf einem Wasserglas basiert. Bevorzugt werden die Wassergläser in einem Feststoffgehalt zwischen 0,5 und 8 Gew.-% verwendet, vorzugsweise zwischen 3 und 5 Gew.-%. Neben einem Granulat kann das erfindungsgemäße Waschmitteladditiv auch in flüssiger Form oder in Form von Pulver beziehungsweise Formkörpern, wie

beispielsweise Tabletten oder Kugeln, oder in Kombinationen hiervon vorliegen. Die Verwendung der Wassergläser stellt dabei sicher, dass ein hinreichend schneller Zerfall der Granulate oder Formkörper eintritt und führt somit in Kombination mit den angegebenen Komponenten des Waschmitteladditivs zu einem erhöhten Weichgriff.

[0080] Als optionale Komponenten kann das Waschmitteladditiv zudem u.a. oxidierende Substanzen, komplexierende Substanzen, beispielsweise Gallseife, Farbstoffe, insbesondere UV-aktive Farbstoffe, Duftstoffe, antibakterielle Substanzen, antivirale Substanzen, Fungizide, Bleichkomponenten, insbesondere Natriumperborat-Tetrahydrat und Tetraacetylenhydriamin, Natrium-Alkylbenzolsulfonate, insbesondere mit geradkettiger Alkylgruppe, ethoxylierte Fettalkohole, Seifen, Zeolithe, Natriumkarbonat, Natriumsilicat, Carboxymethylcellulose, optische Aufheller, Natriumsulfat, Enzyme, beispielsweise Protease, usw. umfassen.

[0081] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Waschmitteladditivs, umfassend mindestens die folgenden Schritte:

a) Bereitstellen mindestens eines Tonminerals, insbesondere eines smektischen Tonminerals;

b) Bereitstellen mindestens eines N-Vinylpyrrolidon-Copolymers, wobei das mindestens eine N-Vinylpyrrolidon-Copolymer N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und kationische Monomereinheiten umfasst, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus quaternisierten N-Vinylimidazol-Monomereinheiten, quaternisierten N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat-Monomereinheiten und von Diallyldimethylammoniumsalzen abgeleitete Monomereinheiten; und

c) Mischen des mindestens einen N-Vinylpyrrolidon-Copolymers, das N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und kationische Monomereinheiten umfasst, und des mindestens einen Tonminerals.

[0082] Vorzugsweise kann der Anteil an quaternisierten N-Vinylimidazol-Monomereinheiten in dem Copolymer zwischen 0 und 45 mol-% betragen. Weiterhin können die kationischen Monomereinheiten vorzugsweise kationische Monomereinheiten umfassen, die jeweils mindestens ein quaternisiertes Stickstoffatom aufweisen. Bevorzugte Anteile der N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten, der kationischen Monomereinheiten sowie der ggf. enthaltenen weiteren Comonomereinheiten sowie weitere bevorzugte Ausführungsformen des N-Vinylpyrrolidon-Copolymers wurden bereits weiter oben beschrieben.

[0083] Bevorzugt umfasst das Verfahren zur Herstellung eines Waschmitteladditivs, dass vor, gleichzeitig mit oder nach Schritt c) mindestens ein Tensid, insbesondere ein nichtionisches Tensid, beigemischt wird. Dies kann zusammen mit dem N-Vinylpyrrolidon-Copolymer und dem Tonmineral bereitgestellt werden und mit diesen in der dem Fachmann geläufigen Weise vermischt werden.

[0084] Insbesondere bevorzugt wird das Tensid und/oder N-Vinylpyrrolidon-Copolymer in Form einer gemeinsamen oder getrennten wässrigen Lösung bereitgestellt. Neben Wasser eignen sich dabei auch polare organische Lösungsmittel, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Formamid, Dimethylformamid, Pyridin, Dimethylsulfoxid enthaltende Lösungen.

[0085] Bevorzugt werden das Tensid und das N-Vinylpyrrolidon-Copolymer in einem ersten Schritt vermischt. Dies kann sowohl aus den Reinsubstanzen, als auch insbesondere bevorzugt aus wässrigen Lösungen des Tensids und des N-Vinylpyrrolidon-Copolymers erfolgen. Anschließend werden diese mit den dem Fachmann bekannten Methoden auf das Tonmineral aufgebracht. Die Aufbringung kann dabei durch Aufsprühen oder durch Vermischen in einem Mischer mit dem Tonmineral erfolgen. Zur intensiven Vermischung wird bevorzugt eine mechanische Wirbelschicht erzeugt. Dazu können allgemein die im Stand der Technik bekannten Intensivmischer in chargen(batch)-weisem oder kontinuierlichen Verfahren verwendet werden.

[0086] Weiterhin bevorzugt wird die Mischung aus N-Vinylpyrrolidon-Copolymer, Tensid und Tonmineral dann getrocknet und gegebenenfalls zu Granulat, Presslingen oder Tabletten geformt. Die Granulate werden nach der Vermischung (Nassgranulation) getrocknet und abgesiebt. Typischerweise werden durch Siebung entsprechende Teilchengrößen eingestellt, wie sie in der Waschmittelindustrie üblich sind, beispielsweise in einem Kornbandbereich zwischen 0,2 und 1,2 mm, 0,4 und 1,4 mm, 1,0 und 2,0 mm. Die Herstellung von Formkörpern, wie z.B. Presslingen oder Tabletten, kann mit den dem Fachmann bekannten Methoden und Zusätzen erfolgen. Beispiele für Zusätze sind Bindemittel, Überzüge (coatings) sowie Zusätze (z.B. Carbonate und Zitronensäure), die das Auflösen der Formkörper erleichtern.

[0087] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Verfahren zur Herstellung des Waschmitteladditivs den Zusatz von Carrageenan wie hierin beschrieben. Dieses kann in einer separaten wässrigen Lösung zugegeben werden oder in einer gemeinsamen Lösung mit Tensid und N-Vinylpyrrolidon-Copolymer mit dem Tonmineral vermischt werden. Durch den Zusatz von Carrageenan wird dabei der Weichgriff überraschenderweise weiter verbessert.

[0088] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst das Verfahren zur Herstellung des Waschmitteladditivs die Zugabe von Wasserglas, insbesondere in Form einer wässrigen Lösung. Dabei wird z.B. eine Wasserglaslösung (Feststoffgehalt bevorzugt ca. 34 - 36%) beispielsweise des Moduls 3,2 verwendet (Modul = Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$). Bevorzugte Bereiche des Moduls sind bereits weiter oben angegeben worden. Diese Lösung kann weiter verdünnt

werden und beispielsweise im Verhältnis 2-3:1 mit Wasser vermischt und dann im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Es ist jedoch auch möglich, festes Wasserglas zu verwenden. Die Verwendung von Wasserglas verbessert dabei das Lösen des fertigen Granulats und verhindert somit eine Flockenbildung, welche eine gleichmäßige Verteilung des Tongranulats auf der Textilfaser erschwert.

[0089] Nach einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird das hierin beschriebene Waschmitteladditiv zur Verbesserung des Weichgriffs verwendet. Dabei eignet sich das Waschmitteladditiv auch als separater Weichspüler sowohl in fester, z.B. granularer, als auch in flüssiger Form. Neben der Verbesserung des Weichgriffs erhöhen die Komponenten, wie beispielsweise das (nichtionische) Tensid oder auch das Tonmineral, das Lösen der Schmutzpartikel und die Stabilisierung derselben in der Waschflotte.

[0090] In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Waschmitteladditiv als Komponente von flüssigen oder festen Wasch-, Reinigungs- und Pflegemitteln verwendet, wobei sich die vorstehenden Vorteile zeigen. Dies reduziert den Waschmittelverbrauch und senkt die Kosten für den Endverbraucher und vereinfacht den Waschprozess. Es können alle herkömmlichen Wasch-, Reinigungs- und Pflegemittel verwendet werden, wie beispielsweise Textilwaschmittel, Geschirr- und Handspülmittel, Fleckenentferner, Bleichmittel, Reinigungs- und Pflegemittel für z.B. Kraftfahrzeuge, Schiffe und Flugzeuge, sowie zur Oberflächenbehandlung oder Imprägnierung.

[0091] Die vorliegende Erfindung lehrt zudem die Verwendung eines Waschmitteladditivs zur Verbesserung des Weichgriffs von textilen Erzeugnissen nach einem Waschen unter Zusatz von Waschmitteladditiv, wobei das Waschmitteladditiv umfasst:

a) mindestens ein Tonmineral; und

b) mindestens ein N-Vinylpyrrolidon-Copolymer, wobei das mindestens eine N-Vinylpyrrolidon-Copolymer N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und kationische Monomereinheiten, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus, quaternisierten N-Vinylimidazol-Monomereinheiten, quaternisierten N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat-Monomereinheiten und von Diallyldimethylammoniumsalzen abgeleitete Monomereinheiten, umfasst.

[0092] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Verwendung des erfindungsgemäßen Waschmitteladditivs zur Verbesserung des Weichgriffs und/oder der Farbtonerhaltung von textilen Erzeugnissen, insbesondere von Stoffen und/oder Textilien (textilen Materialien), wobei die textilen Erzeugnisse vorzugsweise aus einem Material, ausgewählt aus der Gruppe von Baumwolle, Seide, Wolle, insbesondere Schafswolle, Polyester, Polyacrylnitril, Polyamid, Elastan®, Nylon®, Viskose, insbesondere baumwollhaltigen Stoffe, bestehen oder dieses umfassen.

[0093] Noch ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Verwendung von mindestens einem Carrageenan in einem Waschmitteladditiv und/oder einer Wasch-, Reinigungs- oder Pflegemittelzusammensetzung, insbesondere zur Verbesserung des Weichgriffs und/oder der Farbtonerhaltung von textilen Materialien bzw. Stoffen.

[0094] Die Erfindung wird im Weiteren unter Bezugnahme auf die verwendeten Test- und Untersuchungsmethoden, Beispiele und Figuren näher erläutert. Diese dienen nur zur Veranschaulichung und beschränken die Erfindung dabei in keiner Weise.

1. Verwendete Materialien und Methoden

1.1 Gewichtsbestimmung Tonmineral

[0095] Die Tonmineral betreffenden Gew.-%-Angaben beziehen sich auf Tonmineral, welches noch eine Restfeuchte von 10 Gew.-% aufweist, wobei die Angabe der Restfeuchte auf das Gewicht des bei 110 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknetem Tonmineral bezogen ist.

1.2 Testwaschmittel

[0096] Für die folgenden Waschversuche wurde ein Standard-Testwaschmittel verwendet. Dazu wurde das Testwaschmittel IEC 60456, das von dem Wfk-Forschungsinstitut für Reinigungstechnologie e. V. bezogen wurde, verwendet. Die Zusammensetzung dieses Testwaschmittels ist in der Tabelle 1 dargestellt. Die Komponenten Natriumperborat-Tetrahydrat und Tetraacetylenethyldiamin waren kein Bestandteil des Testwaschmittels und wurden vor der Dosierung mit dem Testwaschmittel vermischt. Diese Komponenten wurden ebenfalls vom Wfk-Forschungsinstitut für Reinigungstechnologie e. V. bezogen. Die Angaben über die Massenkonzentration dieser Komponenten im Testwaschmittel sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Zusammensetzung von IEC 60456 (Referenz Basiswaschmittel Typ A). Ergänzend zum Basiswaschmittel wurden die Bleichkomponenten Natriumperborat-Tetrahydrat und Tetraacetylenhendiämin zugesetzt.

Komponente	Gew.-%
Lineares Na-Alkyl-benzolsulfonat	8,8 %
Ethoxylierter Fettalkohol C ₁₂₋₁₈ (7 EO)	4,7 %
Na-Seife	3,2 %
Entschäumer DC2-4248S	3,9 %
Zeolith 4A	28,3 %
Na-Karbonat	11,6 %
Na-Salz eines Copolymers aus Acryl- und Maleinsäure (Sokalan CP5)	2,4 %
Na-Silicat	3,0 %
Carboxymethylcellulose	1,2 %
Dequest 2066	2,8 %
Optischer Aufheller	0,2 %
Na-Sulfat	6,5 %
Protease	0,4 %
Total Basiswaschmittel:	77 %
Natriumperborat-Tetrahydrat	15,3 %
Tetraacetylenhendiämin (TAED)	7,7 %

1.3 Waschversuche

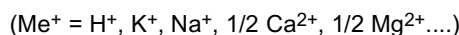
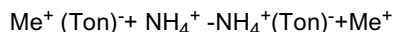
[0097] Für die Waschversuche wurden handelsübliche Handtücher der Fa. Frottana-Textil GmbH & Co. KG, Qualität: 4264 g/m², Größe: 50x100 cm verwendet. Es wurden immer je 8 Handtücher in einer Waschmaschine gewaschen. Als Referenz dienten Handtücher, die nur mit Testwaschmittel gewaschen worden waren. In jeder Waschreihe wurde zur Analyse auch Baumwolltestgewebe mitgewaschen. Pro Waschgang wurde 90 g Testwaschmittel inklusive Natriumperborat-Tetrahydrat und Tetraacetylenhendiämin und 10 g des Waschmitteladditivs verwendet (die Zusammensetzung der Additivgranulate ist bei den entsprechenden Beispielen der Waschversuche aufgeführt). Alle Waschversuche wurden mit Waschmaschinen von BOSCH, Typ WFG 2460, Waschprogramm "Baumwolle, 40°C" durchgeführt. Die Wasserhärte betrug 21° DH. Dies entspricht einem Ca²⁺-Gehalt von 3,7 mmol/l. Die Handtücher wurden in einem abgeschlossenen Raum bei Raumtemperatur an Luft getrocknet.

1.4 Weichgrifftest

[0098] Beim Weichgrifftest beurteilen je 15 Personen durch Greifen und Fühlen mit der Hand, welche Handtücher im Vergleich untereinander weicher bzw. härter sind. Dabei wurde darauf geachtet, dass jeweils eine bestimmte Fläche oder Teil des Tuches nur ein Mal von einer Person gegriffen wird. Wenn man z. B. jeweils acht Handtücher, die mit dem Testwaschmittel und dem Waschmitteladditiv mit der gleichen Zahl an Handtüchern, die nur mit Testwaschmittel gewaschen wurden, vergleicht, wird jedes Handtuch an unterschiedlichen Stellen zwei Mal beurteilt (Doppelbestimmung). Auf einer Bewertungsskala kann jedes Handtuch max. 30 Punkte erreichen. Die Punktezah wird dann in Prozenten bzw. als Weichgriffindex (0 Punkte entsprechen 0% und 30 Punkte ergeben 100%) ausgedrückt. Der prozentuale Anteil bzw. Weichgriffindex bedeutet, dass in z. B. 50% der Fälle (wenn die Punktezah 15 betrug) die entsprechende Probe für weicher befunden wurde als die Referenzprobe.

1.5 Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (CEC) und der Kationenanteile

[0099] Prinzip: Der Ton (beispielsweise Bentonit) wird mit einem großen Überschuss an wässriger NH₄Cl-Lösung behandelt, ausgewaschen und die auf dem Ton verbliebene NH₄⁺-Menge nach Kjeldahl bestimmt.



[0100] Geräte: Sieb, 63 μm ; Erlenmeyer-Schliffkolben, 300 ml; Analysenwaage; Membranfilternutsche, 400 ml; Cellulose-Nitrat-Filter, 0,15 μm (Fa. Sartorius); Trockenschrank; Rückflusskühler; Heizplatte; Destillationseinheit, VAPO-DEST-5 (Fa. Gerhardt, No. 6550); Messkolben, 250 ml; Flammen-AAS (FAAS)

[0101] Chemikalien: 2N NH_4Cl -Lösung Neßlers-Reagenz (Fa. Merck, Art.Nr. 9028); Borsäure-Lösung, 2%-ig; Natronlauge, 32%-ig; 0,1 N Salzsäure; NaCl -Lösung, 0,1 %-ig; KCl -Lösung, 0,1%-ig

[0102] Durchführung: 5 g Ton werden durch ein 63 μm -Sieb gesiebt und bei 110 °C getrocknet. Danach werden genau 2 g auf der Analysenwaage in Differenzwägung in den Erlenmeyer-Schliffkolben eingewogen und mit 100 ml 2N NH_4Cl -Lösung versetzt. Die Suspension wird unter Rückfluss eine Stunde lang gekocht. Bei stark CaCO_3 -haltigen Tonen kann es zu einer Ammoniak-Entwicklung kommen. In diesem Fall muss solange NH_4Cl -Lösung zugegeben werden, bis kein Ammoniak-Geruch mehr wahrzunehmen ist. Eine zusätzliche Kontrolle kann mit einem feuchten Indikator-Papier durchgeführt werden. Nach einer Standzeit von ca. 16 h wird der NH_4^+ -Ton über eine Membranfilternutsche abfiltriert und bis zur weitgehenden Ionenfreiheit mit entionisiertem Wasser (ca. 800 ml) gewaschen. Der Nachweis der Ionenfreiheit des Waschwassers wird auf NH_4^+ -Ionen mit dem dafür empfindlichen Neßlers-Reagenz durchgeführt. Die Waschzahl kann je nach Tonsorte zwischen 30 Minuten und 3 Tagen variieren. Der ausgewaschene NH_4^+ -Ton wird vom Filter abgenommen, bei 110°C 2h lang getrocknet, gemahlen, gesiebt (63 μm -Sieb) und nochmals bei 110°C 2h lang getrocknet. Danach wird der NH_4^+ -Gehalt des Tons nach Kjeldahl bestimmt.

[0103] Berechnung der CEC: Die CEC des Tons ist der mittels Kjeldahl ermittelte NH_4^+ -Gehalt des NH_4^+ -Tons (CEC einiger Tonminerale s. Anlage). Die Angaben erfolgen in meq/100 g Ton.

[0104] Beispiel: Stickstoff-Gehalt = 0,93%;

Molekulargewicht: N = 14,0067 g/mol

$$\text{CEC} = \frac{0,93 \times 1000}{14,0067} = 66,4 \text{ meq/100g}$$

[0105] CEC = 66,4 meq/100 g NH_4^+ -Ton

Ausgetauschte Kationen und deren Anteile:

[0106] Die durch den Umtausch freigesetzten Kationen befinden sich im Waschwasser (Filtrat). Der Anteil und die Art der einwertigen Kationen ("austauschbare Kationen") wurde im Filtrat gemäß DIN 38406, Teil 22, spektroskopisch bestimmt. Beispielsweise wird zur AAS-Bestimmung das Waschwasser (Filtrat) eingengt, in einen 250 ml Messkolben überführt und mit entionisiertem Wasser bis zur Messmarke aufgefüllt. Geeignete Messbedingungen für FAAS sind aus den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen.

Tabelle 2: Parameter zur FAAS Bestimmung Teil 1

Element	Calcium	Kalium	Lithium	Magnesium	Natrium
Wellenlänge (nm)	422,7	766,5	670,8	285,2 (202,6)	589,0
Spaltbreite (nm):	0,2	0,5	0,5	0,5	0,2
Integr. Zeit (sek):	3	3	3	3	3
Flammengase:	$\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{Luft}/\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{Luft}/\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{Luft}/\text{C}_2\text{H}_2$
Untergrundkomp.:	nein	nein	nein	ja	nein
Messart:	conc.	conc.	conc.	conc.	conc.
Ionisationspuffer:	0,1 % KCl	0,1% NaCl	0,1% NaCl	0,1% KCl	0,1% KCl
Brennerposition	15-20°	-	-	-	-
Eichstand (mg/l):	1-5 mg/l	1-5 mg/l	2-10 mg/l	0,5-3 mg/l (5-40 mg/l)	1-5 mg/l

Tabelle 3: Parameter zur FAAS Bestimmung Teil 2

Element	Aluminium	Eisen
Wellenlänge (nm) :	309,3	248,3
Spaltbreite (nm) :	0,5	0,2
Integr. Zeit (sek) :	3	3
Flammengase:	N ₂ O/C ₂ H ₂	Luft/C ₂ H ₂
Untergrundkomp.:	ja	nein
Messart:	conc.	conc.
Ionisationspuffer:	0,1 % KCl	-
Brennerposition	-	-
Eichstand. (mg/l) :	10-50 mg/l	1-5 mg/l

Berechnung der Kationen:

[0107]

$$Me = \frac{Me\text{-Wert (mg/l)} \times 100 \times \text{Verdünnung}}{4 \times \text{Einwaage (in g)} \times \text{Molmasse (g/mol)}} = \text{meq/100g}$$

[0108] Molmassen (g/mol): Ca=20,040; K=39,096; Li=6,94; Mg=12,156; Na=22,990; Al=8,994; Fe=18,616

[0109] Bei so genannten überaktivierten Tonen, d.h. solchen, die mit einer größeren als der stöchiometrischen Menge an z.B. Soda aktiviert wurden, kann die Summe der ermittelten Mengen an einwertigen Kationen die wie vorstehend angegeben bestimmte CEC übertreffen. In solchen Fällen wird der Gesamtgehalt an einwertigen Kationen (Li, K, Na) als 100% der CEC angesehen.

Bestimmung des Montmorillonitgehalts über die Methylenblauadsorption

[0110] Der Methylenblauwert ist ein Maß für die innere Oberfläche der Tonmaterialien.

a) Herstellung einer Tetranatriumdiphosphat-Lösung

[0111] 5,41 g Tetranatriumdiphosphat werden auf 0,001 g genau in einen 1000 ml Messkolben eingewogen und unter Schütteln bis zur Eichmarke mit dest. Wasser aufgefüllt.

b) Herstellung einer 0,5 %-igen Methylenblaulösung

[0112] In einem 2000 ml Becherglas werden 125 g Methylenblau in ca. 1500 ml dest. Wasser gelöst. Die Lösung wird abdekantiert und auf 25 °C mit dest. Wasser aufgefüllt.

[0113] 0,5 g feuchter Testbentonit mit bekannter innerer Oberfläche werden in einem Erlenmeyerkolben auf 0,001 g genau eingewogen. Es werden 50 ml Tetranatriumdiphosphatlösung zugegeben und die Mischung 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 10 ml 0,5 molare H₂SO₄ zugegeben und 80 bis 95 % des zu erwartenden Endverbrauchs an Methylenblaulösung zugegeben. Mit dem Glasstab wird ein Tropfen der Suspension aufgenommen und auf ein Filterpapier gegeben. Es bildet sich ein blau-schwarzer Fleck mit einem farblosen Hof. Es wird nun in Portionen von 1 ml weitere Methylenblaulösung zugegeben und die Tüpfelprobe wiederholt. Die Zugabe erfolgt solange, bis sich der Hof leicht hellblau färbt, also die zugegebene Methylenblaumenge nicht mehr vom Testbentonit absorbiert wird.

c) Prüfung von Tonmaterialien

[0114] Die Prüfung des Tonmaterials wird in der gleichen Weise durchgeführt wie für den Testbentonit. Aus der

verbrauchten Menge an Methylenblaulösung lässt sich die innere Oberfläche des Tonmaterials berechnen.

[0115] 381 mg Methylenblau/g Ton entsprechen nach diesem Verfahren einem Gehalt von 100 % Montmorillonit.

2. Beispiele

a) Herstellung eines Granulats des Waschmitteladditivs

[0116] Das bereitgestellte Tonmineral (wie in Tabelle 4 beschrieben) wird mit einer wässrigen Lösung des Tensids und des jeweils verwendeten Copolymers vermischt. Zuerst wurden dazu folgende Lösungen 1 und 2 vorbereitet:

Lösung 1: In 200 ml einer Mischung aus Wasserglas (Silicate de Soude 38/40, Type 16 N 34, Fa. Brenntag S.A., Chassieu, FR) und Wasser im Verhältnis 2:1 wurde 0,2 g Carrageenan gelöst (Satiagel™ ME4, Molekulargewicht 100000 - 800000, Degussa Testurant Systems GmbH & Co. KG, Hamburg, DE). Zu dieser Lösung wurden 6 ml einer 10%-igen C₁₂-C₁₄-alkohol Polyethylenglycolether (EO)₇ (Marlipal 24/70, Sasol & Surfactants, Marl, DE) - Lösung zugegeben.

Lösung 2: 30 g wässrige Lösung des jeweiligen Copolymers (20 Gew.-% an Copolymer, bezogen auf das Gesamtgewicht an wässriger Lösung) wurden in 480 mL destilliertem Wasser verdünnt.

[0117] Zur Herstellung von Granulat GR 32 wurde Luviquat® Hold (Polyquarternium 46), zur Herstellung von Granulat GR 31 Luviquat® PQ 11 PN (Polyquarternium 11) und zur Herstellung von Granulat GR 38 Luviquat® Sensation als Copolymer verwendet, wobei die vorstehend angegebenen Copolymere über BASF ChemTrade GmbH, D-91593 Burgbernheim erhältlich sind.

[0118] Luviquat® Hold (Polyquarternium 46) ist ein Copolymer, das N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und mit einer Methylgruppe quaternisierte N-Vinylimidazol-Monomereinheiten (Formel I, R¹ = Methyl, X⁻ = CH₃-OSO₃⁻), sowie N-Vinylcaprolactam-Monomereinheiten umfasst, wobei das Gewichtsverhältnis des Gesamtgewichts an im Copolymer enthaltenen N-Vinylcaprolactam-Monomereinheiten zu dem Gesamtgewicht an im Copolymer enthaltenen N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten (ohne Berücksichtigung des Gewichts von Gegenionen X⁻) 50:40:10 beträgt.

[0119] Luviquat® PQ 11 PN (Polyquarternium 11) ist ein Copolymer, das N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und mit einer Ethylgruppe quaternisierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Monomereinheiten (Formel II, X⁻ = CH₃-CH₂-OSO₃⁻) umfasst, wobei das Gewichtsverhältnis des Gesamtgewichts an im Copolymer enthaltenen N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten zu dem Gesamtgewicht an im Copolymer enthaltenen quaternisierten Dimethylaminoethylmethacrylat-Monomereinheiten (ohne Berücksichtigung des Gewichts von Gegenionen X⁻) 67:33 beträgt.

[0120] Luviquat® Sensation (Polyquarternium-87) ist ein Copolymer, das N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten, N-Vinylimidazol-Monomereinheiten sowie von Diallyldimethylammoniumchlorid abgeleitete Monomereinheiten umfasst.

[0121] In einem Mischer (DiTO-SAMA, F 23200 AUBUSSON, Made in France) wurden anschließend 500 g Ton 1 (Tabelle 4) vorgelegt und mit 105 g Lösung 1 und 35 g Lösung 2 granuliert. Das Granulat wurde dann auf einen Restwassergehalt von 10-15 % getrocknet, durch ein Sieb von 0,4-1,4 mm gesiebt und so in den Waschversuchen eingesetzt.

Tabelle 4: Übersicht den verwendeten Ton (Bentonit)

	Ton 1
Hauptzwischenstschichtkation	Na ⁺
Anteil Ca ²⁺ an der CEC	0 %
Anteil Na ⁺ an der CEC	100 %
CEC [meq/100g]*	72
Montmorillonitgehalt** [%]	75
*Gesamtkationenaustauschkapazität der Probe	
**Bestimmung mit Methylenblau-Methode	

b) Ergebnisse aus dem Weichgriffest mit Granulaten GR 31 und GR 32

[0122] Die Ergebnisse des Weichgriffests sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Ergebnisse von Weichgrifftests

Probe	Weichgriffindex (%)
Referenz, ohne Bentonit	14
Mit DGA 212	41
Mit Granulat G32	87
Mit Granulat GR 31	90

[0123] Figur 1 zeigt die in Tabelle 5 wiedergegebenen Ergebnisse aus Versuchen zum Weichgriffindex. Die Granulate 31 und 32 wurden jeweils wie vorstehend beschrieben hergestellt und Waschversuche wurden wie im Methodenteil beschrieben mit den jeweiligen Granulaten als Waschmitteladditiven durchgeführt. Zudem wurde ein Referenzversuch durchgeführt, das heißt ein Waschversuch, bei dem lediglich 90 g Testwaschmittel pro Waschgang eingesetzt wurde. Weiterhin wurde ein Vergleichsversuch "mit 10 % reinem Bentonit" durchgeführt, bei dem Laundrosil® DGA 212, das heißt ein Standard-Granulat für eine 2in1-Waschmittelformulierung, als Waschmitteladditiv in einem Waschversuch eingesetzt wurde, der wie vorstehend beschrieben durchgeführt wurde. Laundrosil® DGA 212 ist über Süd-Chemie AG erhältlich und besteht zu 100 % aus dem Bentonit, wie in der Tabelle 4 beschrieben, Ton 1.

[0124] Bei den Versuchen mit den Granulaten GR31 und GR32, sowie dem Vergleichsversuch "mit 10 % reinem Bentonit" wurde pro Waschgang jeweils vergleichbare Menge an Bentonit, das heißt 10 Gew.-% an Bentonit bzw. Granulat GR31 oder GR32, bezogen auf das Gesamtgewicht an eingesetztem Testwaschmittel und Waschmitteladditiv, eingesetzt.

[0125] Die zwei Granulate GR 31 und GR 32 zeigen eine sehr deutliche Erhöhung des Weichgriffindex im Vergleich zum Referenzversuch.

[0126] Figur 2 zeigt einen weiteren Vergleich von Waschversuchen. Verglichen wurde ein Waschversuch mit Granulat GR31 als Waschmitteladditiv, der wie im Methodenteil vorstehend beschrieben ausgeführt wurde, mit einem Waschversuch unter Verwendung von 90 g des vorstehend beschriebenen Testwaschmittels pro Waschgang (Referenz), sowie mit Waschversuchen unter Verwendung von "Laundrosil® DGA 212" oder EXM 1943 als Waschmitteladditiv, wobei diese Waschversuche wie im Methodenteil vorstehend beschrieben ausgeführt wurden. Die Ergebnisse des Weichgrifftests sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Ergebnisse von Weichgrifftests

Probe	Weichgriffindex (%)
Referenz, ohne Bentonit	19
DGA 212	43
EXM 1943	60
Granulat GR 31	78

[0127] Eine Verwendung des Granulats GR31 als Waschmitteladditiv bei einem Waschversuch wie im Methodenteil vorstehend beschrieben führt zudem zu einem deutlich höheren Weichgriffindexwert als eine Verwendung des Granulats EXM 1943 als Waschmitteladditiv bei einem derartigen Waschversuch. Das Granulat EXM 1943 umfasst sowohl ein Tonmineral, als auch ein PVP/VA Copolymer und wurde gemäß dem in der WO 2008/025505 im Abschnitt "Herstellung eines Granulats des Waschmitteladditivs" angegebenen Beispiel hergestellt.

[0128] Die Zusammensetzung von "Laundrosil® DGA 212", sowie die Zusammensetzung des Granulats GR31 wurden vorstehend bei der Erläuterung von Figur 1 bereits diskutiert.

[0129] Ein Vergleich der Weichgriffindex-Werte der verschiedenen Formulierungen zeigt, dass die Formulierung GR31 zu einem deutlich verbesserten Weichgriff führt.

c) Ergebnisse aus dem Weichgrifftest mit Granulaten GR 31 und GR 38

[0130] In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Weichgrifftests zusammengefasst, die mit Granulat 31 sowie Granulat 38 durchgeführt wurden. Das Granulat 38 wurde wie oben beschrieben hergestellt. Zum Vergleich wurde analog wie bei den Granulaten 31 und 32 beschrieben ein Test mit reinem Bentonit sowie mit dem Granulat EX 1943 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Figur 3 graphisch wiedergegeben.

Tabelle 7: Ergebnisse von Weichgrifftests

Probe	Weichgriffindex (%)
Referenz, ohne Bentonit	17,5
EXM 1943	48
Granulat GR 31	70
Granulat GR 38	84

[0131] Auch bei Verwendung des Granulats GR 38 wurde ein deutlich besserer Weichgriff als bei Verwendung von reinem Bentonit oder des Granulats EXM 1943 erzielt. Granulat GR38 übertrifft im Weichgriffindex sogar das Granulat GR 31.

Patentansprüche

1. Waschmitteladditiv, insbesondere zur Verbesserung des Weichgriffs von textilen Erzeugnissen, enthaltend mindestens die folgenden Komponenten:
 - a) mindestens ein Tonmineral; und
 - b) mindestens ein N-Vinylpyrrolidon-Copolymer, wobei das mindestens eine N-Vinylpyrrolidon-Copolymer N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und kationische Monomereinheiten umfasst, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus quaternisierten N-Vinylimidazol-Monomereinheiten, quaternisierten N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat-Monomereinheiten und von Diallyldimethylammoniumsalzen abgeleitete Monomereinheiten.
2. Waschmitteladditiv nach Anspruch 1, wobei das Copolymer zumindest eine weitere Comonomereinheit umfasst, welche keine kationische Ladung trägt.
3. Waschmitteladditiv nach Anspruch 2, wobei die zumindest eine weitere Comonomereinheit ausgewählt ist aus N-Vinylcaprolactam-Monomereinheiten und N-Vinylimidazol-Monomereinheiten, wobei der Anteil der zumindest einen weiteren Comonomereinheit an dem Copolymer vorzugsweise zwischen 0,1 und 75 mol-%, bevorzugt zwischen 2 und 55 mol-%, beträgt.
4. Waschmitteladditiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Tonmineral ein smekritisches Tonmineral ist.
5. Waschmitteladditiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten in dem Copolymer von etwa 1 bis 99 mol-% beträgt.
6. Waschmitteladditiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Tonmineral in Teilchenform vorliegt, wobei mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 14 Gew.-%, weiter bevorzugt zwischen etwa 10 und 50 Gew.-% der Teilchen, weiter bevorzugt zwischen etwa 10 und 30 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße von weniger als etwa 600 nm aufweisen.
7. Waschmitteladditiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens 50% der Kationenaustauschkapazität (CEC), bevorzugt mindestens 60%, und besonders bevorzugt mindestens 80%, des Tonminerals, insbesondere Bentonit, von einwertigen Kationen gebildet wird.
8. Waschmitteladditiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Waschmitteladditiv mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 85 Gew.-% Tonmineral, insbesondere Bentonit, enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht an Waschmitteladditiv.
9. Verfahren zur Herstellung des Waschmitteladditivs, mindestens umfassend die folgenden Schritte:
 - a) Bereitstellen mindestens eines Tonminerals, insbesondere mindestens eines smektitischen Tonminerals;
 - b) Bereitstellen mindestens eines N-Vinylpyrrolidon-Copolymers, wobei das mindestens eine N-Vinylpyrrolidon-

Copolymer N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und kationische Monomereinheiten umfasst, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus quaternisierten N-Vinylimidazol-Monomereinheiten, quaternisierten N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat-Monomereinheiten und von Diallyldimethylammoniumsalzen abgeleitete Monomereinheiten und

c) Mischen des mindestens einen N-Vinylpyrrolidon-Copolymers, das N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und kationische Monomereinheiten umfasst, und des mindestens einen Tonminerals.

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor, gleichzeitig mit oder nach Schritt c) mindestens ein Tensid, insbesondere ein nichtionisches Tensid, beigemischt wird.

11. verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** zunächst das mindestens eine Copolymer, das N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und kationische Monomereinheiten umfasst, und Tensid vermischt werden und dann auf das Tonmineral aufgebracht werden.

12. Verwendung des Waschmitteladditivs nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder erhältlich nach einem der Ansprüche 9 bis 11 als Komponente einer Wasch-, Reinigungs-, und/oder Pflegeformulierung und/oder zur Herstellung einer Wasch-, Reinigungs-, und/oder Pflegeformulierung.

13. Verwendung eines Waschmitteladditivs zur Verbesserung des Weichgriffs von textilen Erzeugnissen, wobei das Waschmitteladditiv umfasst:

a) mindestens ein Tonmineral; und

b) mindestens ein N-Vinylpyrrolidon-Copolymer, wobei das mindestens eine N-Vinylpyrrolidon-Copolymer N-Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und kationische Monomereinheiten, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus, quaternisierten N-Vinylimidazol-Monomereinheiten, quaternisierten N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat-Monomereinheiten und von Diallyldimethylammoniumsalzen abgeleitete Monomereinheiten, umfasst.

14. Verwendung gemäß Anspruch 13 zur Verbesserung des Weichgriffs und/oder der Farbtonerhaltung von textilen Erzeugnissen, insbesondere von Stoffen und/oder Textilien, wobei die textilen Erzeugnisse vorzugsweise aus einem Material, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Baumwolle, Seide, Wolle, insbesondere Schafswolle, Polyester, Polyamid, Elastan, Polyacrylnitril, Nylon, Viskose, bestehen oder dieses umfassen.

Claims

1. Additive to laundry detergent, intended especially for improving the soft hand of textile products, comprising at least the following components:

a) at least one clay mineral; and

b) at least one N-vinylpyrrolidone copolymer, the at least one N-vinylpyrrolidone copolymer comprising N-vinylpyrrolidone monomer units and cationic monomer units which are selected from the group consisting of quaternized N-vinylimidazole monomer units, quaternized N,N-dialkylaminoalkyl (meth)acrylate monomer units and monomer units derived from diallyldimethylammonium salts.

2. Laundry detergent additive according to Claim 1, the copolymer comprising at least one further comonomer unit which carries no cationic charge.

3. Laundry detergent additive according to Claim 2, the at least one further comonomer unit being selected from N-vinylcaprolactam monomer units and N-vinylimidazole monomer units, the fraction of the at least one further comonomer unit in the copolymer being preferably between 0.1 and 75 mol%, more preferably between 2 and 55 mol%.

4. Laundry detergent additive according to any of the preceding claims, **characterized in that** the clay mineral is a smectic clay mineral.

5. Laundry detergent additive according to any of the preceding claims, **characterized in that** the fraction of N-vinylpyrrolidone monomer units in the copolymer is from about 1 to 99 mol%.

6. Laundry detergent additive according to any of the preceding claims, **characterized in that** the clay mineral is in particle form and at least 10 wt%, preferably at least 14 wt%, more preferably between about 10 and 50 wt% of the particles, more preferably between about 10 and 30 wt% of the particles, have a particle size of less than about 600 nm.

7. Laundry detergent additive according to any of the preceding claims, **characterized in that** at least 50% of the cation exchange capacity (CEC), preferably at least 60% and very preferably at least 80%, of the clay mineral, more particularly bentonite, is formed by monovalent cations.

8. Laundry detergent additive according to any of the preceding claims, **characterized in that** the laundry detergent additive comprises at least 80 wt%, preferably at least 85 wt%, of clay mineral, more particularly bentonite, based on the total weight of laundry detergent additive.

9. Method for producing the laundry detergent additive, at least comprising the following steps:

- a) providing at least one clay mineral, more particularly at least one smectic clay mineral;
- b) providing at least one N-vinylpyrrolidone copolymer, the at least one N-vinylpyrrolidone copolymer comprising N-vinylpyrrolidone monomer units and cationic monomer units which are selected from the group consisting of quaternized N-vinylimidazole monomer units, quaternized N,N-dialkylaminoalkyl (meth)acrylate monomer units and monomer units derived from diallyldimethylammonium salts; and
- c) mixing the at least one N-vinylpyrrolidone copolymer, comprising N-vinylpyrrolidone monomer units and cationic monomer units, and the at least one clay mineral.

10. Method according to Claim 9, **characterized in that** before, at the same time as or after step c), at least one surfactant, more particularly a nonionic surfactant, is admixed.

11. Method according to either of Claims 9 and 10, **characterized in that** first of all the at least one copolymer, comprising N-vinylpyrrolidone monomer units and cationic monomer units, and surfactant are mixed and then applied to the clay mineral.

12. Use of the laundry detergent additive according to any of Claims 1 to 8 or obtainable according to any of Claims 9 to 11 as a component of a laundering, cleaning and/or care formulation and/or for producing a laundering, cleaning and/or care formulation.

13. Use of a laundry detergent additive for improving the soft hand of textile products, the laundry detergent additive comprising:

- a) at least one clay mineral; and
- b) at least one N-vinylpyrrolidone copolymer, the at least one N-vinylpyrrolidone copolymer comprising N-vinylpyrrolidone monomer units and cationic monomer units which are selected from the group consisting of quaternized N-vinylimidazole monomer units, quaternized N,N-dialkylaminoalkyl (meth)acrylate monomer units and monomer units derived from diallyldimethylammonium salts.

14. Use according to Claim 13 for improving the soft hand and/or the shade retention of textile products, more particularly of fabrics and/or textiles, the textile products preferably comprising or consisting of a material selected from the group consisting of cotton, silk, wool, more particularly sheep's wool, polyester, polyamide, elastane, polyacrylonitrile, nylon and viscose.

Revendications

1. Additif pour détergent, en particulier pour améliorer la douceur au toucher de produits textiles, contenant au moins les composants suivants :

- a) au moins un minéral d'argile ; et
- b) au moins un copolymère de N-vinylpyrrolidone, ledit au moins un copolymère de N-vinylpyrrolidone comprenant des unités monomères de N-vinylpyrrolidone et des unités monomères cationiques, qui sont choisies dans le groupe constitué par les unités monomères de N-vinylimidazole quaternisé, les unités monomères de (méth)acrylate de N,N-dialkylaminoalkyle quaternisé et les unités monomères dérivées de sels de diallyldimé-

thylammonium.

2. Additif pour détergent selon la revendication 1, le copolymère comprenant au moins une autre unité comonomère, qui ne porte pas de charge cationique.

3. Additif pour détergent selon la revendication 2, ladite au moins une autre unité comonomère étant choisie parmi les unités monomères de N-vinylcaprolactame et les unités monomères de N-vinylimidazole, la proportion de ladite au moins une autre unité comonomère par rapport au copolymère étant de préférence située entre 0,1 et 75% en mole, de préférence entre 2 et 55% en mole.

4. Additif pour détergent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le minéral d'argile est un minéral d'argile smectique.

5. Additif pour détergent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la proportion d'unités monomères de N-vinylpyrrolidone dans le copolymère est d'environ 1 à 99% en mole.

6. Additif pour détergent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le minéral d'argile se trouve sous forme de particules, au moins 10% en poids, de préférence au moins 14% en poids, plus préféablement entre environ 10 et 50% en poids des particules, encore plus préféablement entre environ 10 et 30% en poids des particules présentant une grosseur de particule inférieure à environ 600 nm.

7. Additif pour détergent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au moins 50% de la capacité d'échange cationique (CEC), de préférence au moins 60% et de manière particulièrement préférée au moins 80%, du minéral d'argile, en particulier la bentonite, sont formés par des cations monovalents.

8. Additif pour détergent selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'additif pour détergent contient au moins 80% en poids, de préférence au moins 85% en poids de minéral d'argile, en particulier la bentonite, par rapport au poids total de l'additif pour détergent.

9. Procédé pour la préparation de l'additif pour détergent, comprenant les étapes suivantes :

- a) mise à disposition d'au moins un minéral d'argile, en particulier d'au moins un minéral d'argile smectique ;
- b) mise à disposition d'au moins un copolymère de N-vinylpyrrolidone, ledit au moins un copolymère de N-vinylpyrrolidone comprenant des unités monomères de N-vinylpyrrolidone et des unités monomères cationiques, qui sont choisies dans le groupe constitué par les unités monomères de N-vinylimidazole quaternisé, les unités monomères de (méth)acrylate de N,N-dialkylaminoalkyle quaternisé et les unités monomères dérivées de sels de diallyldiméthylammonium et
- c) mélange dudit au moins un copolymère de N-vinylpyrrolidone, qui comprend des unités monomères de N-vinylpyrrolidone et des unités monomères cationiques, et dudit au moins un minéral d'argile.

10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce qu'**au moins un agent tensioactif, en particulier un agent tensioactif non ionique, est incorporé avant, en même temps que ou après l'étape c).

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10, **caractérisé en ce qu'**on mélange d'abord ledit au moins un copolymère, qui comprend des unités monomères de N-vinylpyrrolidone et des unités monomères cationiques, et l'agent tensioactif, qui sont ensuite appliqués sur le minéral d'argile.

12. Utilisation de l'additif pour détergent selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ou pouvant être obtenu selon l'une quelconque des revendications 9 à 11 comme composant d'une formulation de lavage, de nettoyage et/ou d'entretien et/ou pour la préparation d'une formulation de lavage, de nettoyage et/ou d'entretien.

13. Utilisation d'un additif pour détergent pour améliorer la douceur au toucher de produits textiles, l'additif pour détergent comprenant

- a) au moins un minéral d'argile ; et
- b) au moins un copolymère de N-vinylpyrrolidone, ledit au moins un copolymère de N-vinylpyrrolidone comprenant des unités monomères de N-vinylpyrrolidone et des unités monomères cationiques, qui sont choisies dans le groupe constitué par les unités monomères de N-vinylimidazole quaternisé, les unités monomères de

(méth)acrylate de N,N-dialkylaminoalkyle quaternisé et les unités monomères dérivées de sels de diallyldiméthylammonium.

14. Utilisation selon la revendication 13 pour améliorer la douceur au toucher et/ou la conservation des couleurs de produits textiles, en particulier de tissus et/ou de textiles, les produits textiles étant de préférence constitués par, ou comprenant, un matériau choisi dans le groupe constitué par le coton, la soie, la laine, en particulier la laine de mouton, le polyester, le polyamide, l'élasthanne, le polyacrylonitrile, le nylon, la viscose.

5

10

15

20

25

30

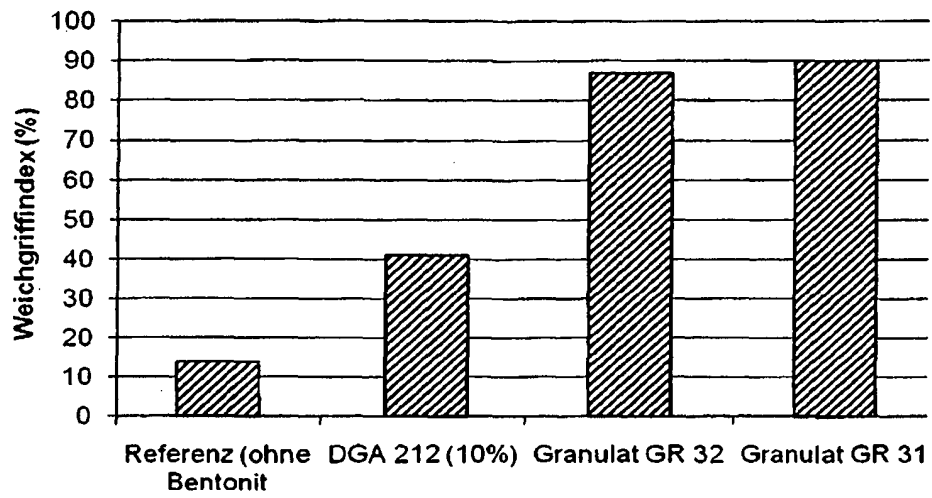
35

40

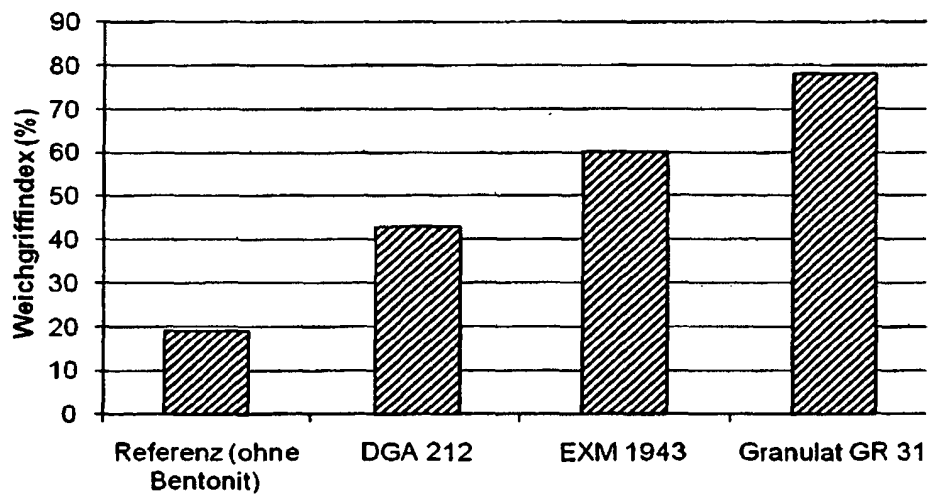
45

50

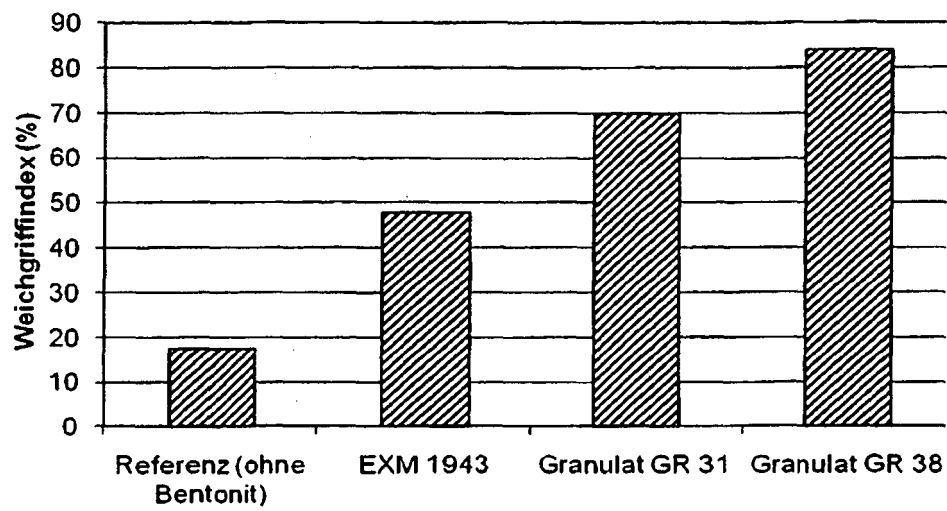
55



Figur 1



Figur 2



Figur 3

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

- GB 1400898 A [0003]
- EP 0313146 A [0004]
- US 20050170997 A [0005]
- EP 0299575 A [0006]
- WO 2008025505 A [0007] [0127]
- DE 102006016578 A1 [0008]
- WO 2008058819 A [0009]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **J. MARCH.** Advanced Organic Chemistry. J. Wiley & Sons, Inc, 1985, 364-5 [0037]
- Römpp Chemie-Lexikon. Georg Thieme Verlag, 1995, 4495-4499 [0050]
- **JASMUND ; LAGALY.** Tonminerale und Tone. Steinkopf-Verlag Darmstadt, 1993, 16 [0070]
- **TRIBUTH ; LAGALY.** Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen. *GIT Fachz. Lab*, 1986, vol. 30, 524, , 771 [0070]