

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: **81103314.1**

(51) Int. Cl.³: **C 11 D 1/72**
C 11 D 3/20

(22) Anmeldetag: **02.05.81**

(30) Priorität: **16.05.80 DE 3018714**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.11.81 Patentblatt 81/47

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Klahr, Erhard, Dr.**
Londoner Ring 11
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Trieselt, Wolfgang, Dr.**
Alwin-Mittasch-Platz 1
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Balzer, Wolf-Dieter, Dr.**
Brusseler Ring 34
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Strickler, Rainer, Dr.**
Schroederstrasse 14
D-6900 Heidelberg(DE)

(72) Erfinder: **Stoeckigt, Dieter**
Koenigstrasse 4
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(54) **Farbstabilisierte, nichtionische Tenside und ihre Verwendung als Wirksubstanzen in Wasch- und Reinigungsmitteln.**

(57) Farbstabilisierte nichtionische Tenside, die Polyalkylen-oxidgruppen mit endständigen Hydroxylgruppen gebunden enthalten, die als Farbstabilisator C₄- bis C₈-aliphatische Dicarbonsäuren und/oder deren Ester oder Gemische davon, vorzugsweise in Mengen – bezogen auf Tensid – von 0,1 bis 5 Gew. % enthalten und ihre Verwendung in alkalischen Wasch- und Reinigungsmitteln.



Farbstabilisierte, nichtionische Tenside und ihre Verwendung als Wirksubstanzen in Wasch- und Reinigungsmitteln

5 Die Erfindung betrifft nichtionische Tenside auf der Basis von Polyalkylenoxiden oder von Alkoxylierungsprodukten hydrophober, -OH- oder -NH-Gruppen enthaltender Verbindungen, die keine oder gegebenenfalls nur partiell verschlossene End-Hydroxylgruppen enthalten und durch einen
10 geringen Gehalt an bestimmten Dicarbonsäuren oder Gemischen davon, deren Estern oder Estergemischen, gegen eine Verfärbung durch Zersetzung stabilisiert sind, sowie die Verwendung derartiger farbstabilisierter nichtionischer Tenside in alkalischen Wasch- und Reinigungsmitteln.

15

Als Hauptbestandteile in Wasch- und Reinigerformulierungen für mechanisch intensive Reinigungsprozesse, z.B. bei der Flaschenwäsche oder bei Haushaltsgeschirrspülmaschinen, sind alkalisch reagierende Gerüstsubstanzen wie
20 Phosphate, Silikate, Carbonate und zum anderen auch Ätzalkalien enthalten. Wesentlicher und notwendiger Bestandteil solcher Reinigerformulierungen sind neben eventuellen weiteren Zusätzen wie vor allem Oxidations- und Desinfektionsmitteln auch nichtionische Tenside der bekannten
25 Tensidklassen, von denen als wichtigste zu nennen sind: Alkylenoxidmisch- und Blockpolymerisate; alkoxylierte Äthylen- oder Propylenpolyamine oder Fettalkohole, wobei die Alkylenoxidkomponente entweder aus reinem Äthylenoxid oder reinem Propylenoxid oder beiden besteht, und
30 wobei im letztgenannten Fall die Polyaddition mit dem Alkylenoxid-Gasgemisch oder nacheinander (in Blockform) durchgeführt werden kann.

Als Tenside werden dabei häufig solche eingesetzt, die trotz guter reinigender Wirkung wenig Schaum entwickeln
35 _{Ze/BL}

oder sogar schaumdämpfend wirken, jedoch können spezielle Probleme auch stark schäumende Tenside erforderlich machen.

Mitunter kommt es in Abhängigkeit von der Zusammensetzung
5 des Reinigers oder der auf den Reiniger einwirkenden
Temperaturen zu Verfärbungen. Diese zumeist braunen
Verfärbungen sind auf chemische Reaktionen zwischen nicht-
ionischem Tensid, Alkali und oxidierend wirkenden Sub-
stanzen wie Luftsauerstoff oder Chlorträgern im kon-
10 fektionierten Reiniger selbst zurückzuführen. Die farb-
lichen Veränderungen können zwar einmal nur äußer-
licher Natur sein, ohne eine Veränderung der anwendungs-
technischen Eigenschaften zu bedingen. Bei Handelspro-
dukten, die vorzugsweise in den Haushalt gelangen, ist
15 jedoch ein nicht ansprechendes Aussehen verkaufshindernd.
Zum anderen kann die Wechselwirkung zwischen Tensid, Alkali
und Oxidationsmittel auch soweit gehen, daß Veränderungen
der anwendungstechnischen Eigenschaften festzustellen
sind. Es hat sich gezeigt, daß die freien Hydroxylgruppen
20 der nichtionischen Tenside der Angriffspunkt für Alkali
und Oxidationsmittel sind. Aus diesem Grunde hat es nicht
an Bestrebungen gefehlt, die Tenside durch Maskierung der
Hydroxylgruppe in alkalistabile Derivate zu überführen.
Als wesentliche Beispiele sind die Verätherung mit z.B.
25 Benzylchlorid oder die Acetalisierung zu erwähnen. Diese
Operationen liefern dann auch nichtionische endgruppen-
verschlossene Tenside, die ausreichend stabil sind. Der
Endgruppenverschluß bewirkt jedoch auch eine Veränderung
der physikalisch-chemischen Eigenschaften. So werden z.B.
30 Trübungspunkt und Löslichkeit in Wasser herabgesetzt. Aus
ökonomischer Sicht ist zu erwähnen, daß die genannten che-
mischen Reaktionen, die zu endgruppenverschlossenen nicht-
ionischen Tensiden führen, nicht einfach durchzuführen
sind, und deshalb die Produkte nicht unerheblich verteuern.
35 Es ist ferner zu erwähnen, daß durch den Endgruppenver-

7
[Schluß die biologische Abbaubarkeit solcher Tenside verschlechtert wird. Dies kann sogar soweit gehen, daß gesetzlich vorgeschriebene Mindestabbauraten nicht mehr erfüllt werden.

5

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, nach nicht-ionischen schaumarmen Tensiden zu suchen, die bei sonst unverändertem anwendungstechnischem Verhalten gegen die Einwirkung von starken Alkalien und Oxidationsmitteln stabil sind.

10

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe durch Zusätze von vorzugsweise 0,1 bis 5, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.%, bezogen auf nichtionische Tenside, an in den Tensiden gelösten Verbindungen gelöst werden kann, wie sie gemäß den Patentansprüchen 1 bis 2 definiert werden.

15

Erfindungsgemäß handelt es sich bei diesen Verbindungen um aliphatische Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen, Gemische davon, deren C₁- bis C₄-Alkylester oder deren Gemische. Zu nennen sind insbesondere Bernstein-, Glutar- oder Adipinsäure, deren Methylester und vor allem ternäre Gemische aus den drei vorgenannten Dicarbonsäuren.

20

Die Farbstabilisatoren werden in dem flüssigen, nicht-ionischen Tensid durch Rühren, zweckmäßigerweise in der Wärme, gelöst.

25

Man setzt vorzugsweise - bezogen auf das Tensid - 0,1 bis 5 Gew.% an Stabilisator zu. Weniger als 0,1 Gew.% und mehr als 5 Gew.% bedeuten keine zusätzlichen Vorteile. Technisch von besonderem Interesse sind Zusätze von 0,5 bis 3 Gew.%.
L

30

35

Sofern das nichtionische Tensid bei Raumtemperatur nicht flüssig ist, wird es aufgeschmolzen und wie geschildert verfahren. Nachdem sich der Farbstabilisator darin gelöst hat, läßt man es wieder erstarren. Die erfindungsgemäß
5 farbstabilisierten Tenside können also in flüssiger oder fester Form vorliegen.

Die farbstabilisierten Tenside werden genau wie bisher die nicht farbstabilisierten zur Herstellung der Reiniger-
10 formulierungen mit deren übrigen Komponenten, insbesondere den eingangs genannten alkalischen Gerüststoffsubstanzen und gegebenenfalls weiteren Zusätzen wie Oxidationsmitteln, Duft- und Farbstoffen und Desinfektionsmitteln abgemischt. Für diese Mischungen besteht - im Gegensatz zu den nicht
15 farbstabilisierten Mischungen - praktisch keine Gefahr einer augenfälligen Verfärbung beim Lagern, auch nicht in der Wärme. Es hat sich gezeigt, daß die Farbstabilisatoren bei fast allen Äthylenoxid- und Äthylenoxid/Propylenoxid-Tensiden wirksam sind, d.h. es sind keine zeitraubenden
20 Versuche notwendig, etwa spezielle Tenside auszuwählen.

Reinigerformulierungen, welche die erfindungsgemäß farbstabilisierten Tenside enthalten, setzen sich im allgemeinen aus 70 bis 99, vorzugsweise 90 bis 99 Gew.% an anor-
25 ganischer alkalischer Gerüstsubstanz und 30 bis 1, vorzugsweise 10 bis 1 Gew.%, jeweils auf die gesamte Formulierung bezogen, an Tensid zusammen.

Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Angegebene Prozente sind Gewichtsprozente.
30

Beispiele

Die Alkylenoxid-Addukte wurden in der Weise geprüft, daß sie 24 Tage mit und ohne Stabilisatorzusatz bei verschiedenen Temperaturen gelagert wurden.

Die Proben bei Raumtemperatur (RT) wurden mit und ohne NaOH-Zusatz gelagert; bei 70°C gelagerte Proben enthielten festes Ätznatron. Nach dieser Zeit wurden Jodfarbzahl und Farbe des Ätznatrons bestimmt.

In der folgenden Tabelle sind in den ersten 3 senkrechten Spalten die Jodfarbzahlen, in den letzten beiden Benotungen angegeben, die aufgrund der visuellen Betrachtung des festen Ätznatrons vorgenommen wurde.

Es wurden Noten von 1 (sehr gut, kein brauner Belag) bis 5 (sehr schlecht, dicker brauner Belag) vergeben. Die Tabelle zeigt deutlich die wesentlich verbesserte Farbstabilität der Tenside mit den erfindungsgemäßen Zusätzen gegenüber den nichtstabilisierten.

25

30

35

Beurteilung nach
24 Tagen

Beispiel

		Flüssigkeit (Jodfarbzahl)			NaOH fest (Benotung)	
		ohne NaOH mit NaOH			mit NaOH	
		RT ^x	RT	70°C	RT	70°C
5	Talgfettalkohol (EO) ₅ (PO) ₇ ^{xx}					
	ohne Zusatz	0,1	0,4	4,0	3	5
10	Dicarbonsäuregemisch	0,1	0,5	0,2	1	2
	Bernsteinsäure	0,1	0,1	0,4	3	4
	Glutarsäure	0,1	0,1	0,2	2	3
	Adipinsäure	0,1	0,2	0,2	3	5
15	Dicarbonsäuredimethyl- estergemisch	0,1	0,2	0,3	2	4
	C _{13/15} Oxoalkohol (EO) ₈					
	ohne Zusatz	0,1	2,6	100,0	5	5
	Dicarbonsäuregemisch	0,1	0,1	0,2	1	3
20	Bernsteinsäure	0,1	0,3	0,3	3	4
	Glutarsäure	0,1	0,3	0,2	2	4
	Adipinsäure	0,1	0,3	0,2	3	4
	Dicarbonsäuredimethyl- estergemisch	0,1	0,3	0,3	3	4

25

^x Raumtemperatur (20°C)^{xx} EO = Ethylenoxid

30 PO = Propylenoxid

35

Patentansprüche

1. Farbstabilisierte nichtionische Tenside, die Poly-
alkylenoxidgruppen mit endständigen Hydroxylgruppen
5 gebunden enthalten, gekennzeichnet durch einen ge-
lösten Anteil an C₄- bis C₈-aliphatischen Dicar-
bonsäuren und/oder deren C₁- bis C₄-Alkylestern oder
Gemischen davon als Farbstabilisatoren.
- 10 2. Tenside nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen
gelösten Anteil an einem Gemisch aus Bernstein-,
Glutar- und Adipinsäure oder dem entsprechenden
Methylestergemisch.
- 15 3. Tenside nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch
einen Anteil an 0,1 bis 5 Gew.% - bezogen auf das
nichtionische Tensid - an den Farbstabilisatoren.
- 20 4. Verwendung von Tensiden gemäß Ansprüchen 1 bis 3 als
waschaktive Substanzen in alkalischen Wasch- und Reini-
gungsmitteln.

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0040343

Nummer der Anmeldung
EP 81 10 3314

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>US - A - 4 092 273</u> (J.T. INAMORATO) 1 * Zusammenfassung; Spalte 8, Zeilen 46-53; Patentansprüche * --- <u>DE - B - 1 109 819</u> (CHEM. FABRIK Dr. WEIGERT) * Insgesamt * -----		C 11 D 1/72 C 11 D 3/20
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 11 D 1/72 3/20 7/06
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 25.08.1981	Prüfer GOLLER