



**Europäisches Patentamt**  
**European Patent Office**  
**Office européen des brevets**

⑪ Veröffentlichungsnummer:

**0 157 320**  
**A2**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 85103455.3

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 11 D 3/00, C 11 D 3/30,**  
**C 11 D 3/32**

⑱ Anmeldetag: 23.03.85

③① Priorität: 31.03.84 DE 3412091

⑦① Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,**  
**Postfach 1100 Henkelstrasse 67,**  
**D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.10.85  
Patentblatt 85/41

⑦② Erfinder: **Vogt, Günther, Dr., Brucknerstrasse 13,**  
**D-4154 Tönisvorst 2 (DE)**  
Erfinder: **Krings, Peter, Dr., Wedelstrasse 72,**  
**D-4150 Krefeld (DE)**  
Erfinder: **Andree, Hans, Dr.,**  
**Landrat-Trimborn-Strasse 25, D-5653 Leichlingen (DE)**

⑥④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU**  
**NL SE**

⑥④ **Manuell und maschinell anwendbares Kaltwaschmittel.**

⑥⑦ Zwecks Steigerung der Waschkraft bei niedrigen Waschttemperaturen enthalten Waschmittel an sich üblicher Zusammensetzung einen Waschkraftverstärker, bestehend aus Fettsäureethanolamiden oder mit 1-5 Mol Ethylenoxid ethoxylierten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylaminen. Die hohe Schaumaktivierung dieser Verbindungen wird durch einen schaumdämpfenden Zusatz kompensiert, bestehend aus einem speziellen Polydimethylsiloxan (Molekulargewichtmaxima bei 50 000), das mit hydrophobierter Kieselsäure aktiviert ist und eine Viskosität von 10 000 bis 40 000 mPa·s bei 25 °C aufweist. Das Gewichtsverhältnis von Waschkraftverstärker zu Schauminhibitor beträgt vorzugsweise 4:1 bis 2:1 und der Gehalt des Waschmittels an beiden Zusätzen 1 bis 5 Gew.-%. Die Mittel eignen sich für manuelle und maschinelle Textilwäsche.

**EP 0 157 320 A2**

0157320

4000 Düsseldorf, den 29.3.1984  
Henkelstraße 67

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

Dr. Wf/Rk

P a t e n t a n m e l d u n g  
D 7081 EP

"Manuell und maschinell anwendbares Kaltwaschmittel"

Die Erfindung betrifft ein neues Waschmittel, das sich insbesondere mit kaltem Wasser verwenden läßt.

5

Um ein befriedigendes Waschergebnis zu erzielen, ist es vorteilhaft, mit warmen Waschflotten zu waschen. Die Verfügbarkeit von heißem Wasser aus Heißwassergeräten oder durch Waschmaschinen mit Heizvorrichtungen ist deshalb  
10 nicht nur eine Voraussetzung für den guten Wascherfolg, sondern auch ein bedeutender Kostenfaktor bei der Wäsche. Veränderte Verbrauchergewohnheiten und das Vordringen von pflegeleichten Textilien bewirken aber, daß die früher  
übliche Kochwäsche mehr und mehr durch die sogenannte  
15 60 °C-Wäsche verdrängt wurde, was zweifellos auch mit einer Energieeinsparung verbunden ist. Um jedoch noch mehr Wärmeenergie beim Waschen einzusparen und um auch in den Fällen, in denen nur kaltes Wasser zur Verfügung steht, mit gutem Erfolg waschen zu können, hat sich die  
20 Anmelderin die Aufgabe gestellt, ein Waschmittel für die Kaltwäsche zu entwickeln, das auch mit nicht erwärmtem Wasser, also mit Wasser von 10 - 60 °C, insbesondere  
15 - 25 °C, wie es im allgemeinen aus der Wasserleitung kommt, zu einem guten Waschergebnis führt, wenn es beim  
25 Waschen per Hand oder im Kaltspülgang einer Waschmaschine angewendet wird.

...

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch ein  
Waschmittel, enthaltend anionische und/oder nichtionische  
Tenside, darunter stickstoffhaltige oberflächenaktive  
5 Verbindungen und einen silikonöhlhaltigen Schauminhibitor,  
das dadurch gekennzeichnet ist, daß es als stickstoff-  
haltige oberflächenaktive Verbindungen Fettsäureethanol-  
amide und alkoxylierte C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylamine in Kombination  
mit einem speziellen silikonöhlhaltigen Schauminhibitor  
10 enthält.

Zu den stickstoffhaltigen oberflächenaktiven Verbindungen  
im Sinne der Erfindung zählen hier Fettsäureethanolamide  
wie die gesättigten und ungesättigten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäure-  
15 monoethanolamide als Einzelverbindungen oder als tech-  
nische Gemische und die entsprechenden Diethanolamide  
bzw. Polydiethanolamide sowie die gesättigten und unge-  
sättigten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylamine, die mit 1 bis 5 Mol Al-  
kylenoxid wie Ethylen- und/oder Propylenoxid in belie-  
20 biger Reihenfolge alkoxyliert sind. Bevorzugt werden die  
Addukte von Kokosamin bzw. Talgamin mit 2 bzw. 5 Mol  
Ethylenoxid oder das Addukt von 4 Mol Ethylenoxid an 1  
Mol Kokosfettsäuremonoethanolamid.

25 Derartige Verbindungen sind im allgemeinen als Schaumver-  
besserungsmittel bekannt. Ihr Zusatz zu Kaltwaschmitteln  
erscheint daher naheliegend. Er ist auch sehr vorteil-  
haft, wenn die Kaltwaschmittel ausschließlich für die  
Handwäsche, etwa im Waschbecken oder in einer Schüssel,  
30 verwendet werden. Da die Hausfrau aber die Freiheit haben  
will, derartige Mittel auch maschinell bei niedrigen  
Temperaturen anzuwenden, kommt es dabei zu störender  
Schaumentwicklung, weil bereits die anionischen Tenside

als übliche Bestandteile von Waschmitteln, insbesondere bei hoher Dosierung, stark schäumen.

5 Nichts lag naturgemäß näher, als diesen Mitteln nun auch noch Schauminhibitoren hinzuzufügen, insbesondere silikonöhlhaltige Verbindungen wie sie u.a. auch bei den Kochwaschmitteln eingesetzt werden. Zahlreiche Versuche führten jedoch zu Mißerfolgen, weil entweder bei der Hand-  
10 wäsche keine ausreichende Schaumentwicklung mehr auftrat oder die Waschkraft bei der Maschinenwäsche trotz angemessener Schaumentwicklung unbefriedigend wurde.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß solche silikonöhlhaltigen Schauminhibitoren in Verbindung mit den genannten stickstoffhaltigen nichtionischen Verbindungen zu optimalen Bedingungen in bezug auf Waschkraft und Schaumverhalten der beanspruchten Waschmittel führen, die aus einem Polydimethylsiloxangemisch bestehen, das nach der  
20 Gelpermeationschromatographie zwei Molekulargewichtsmaxima im Bereich von 50 000, bezogen auf Polystyrolstandard, besitzt, mit hydrophobierter Kieselsäure aktiviert wurde und eine Viskosität  $\eta_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = 10\ 000 - 40\ 000\ \text{mP.as}$  (Brookfeldviskosimeter LVT mit 10 U/min,  
25 Spindel Nr. 5) aufweist.

Diese Gelpermeationschromatographie wurde nach der von V. Meyer in "Praxis der Hochleistungsflüssigchromatographie", Verlag Moritz Diesterweg, Otto Salle Verlag,  
30 Verlag Sauerländer (1979) beschriebenen Verfahren durchgeführt.

...

Kaltwaschmittel, die die vorstehend beschriebenen stickstoffhaltigen oberflächenaktiven Verbindungen als nicht-ionische Tenside und Silikonölemulsionen auf Basis polymerer siliciumorganischer Verbindungen theoretisch enthalten können, sind bereits aus der DE 28 14 169 A 1 bekannt. In dieser Offenbarung fehlt jedoch jegliches diesbezügliches Ausführungsbeispiel, so daß daher auch keinerlei Erkenntnisse gewonnen werden konnten, die zur vorliegenden Erfindung hätten hinführen können.

10

Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten diese Kombination in Mengen von 1 - 5 Gew.-%, vorzugsweise von 2 - 4 Gew.-% des Mittels, bestehend aus anionischen Tensiden vom Sulfonat- oder Sulfattyp und aus Seifen sowie wenigstens einem weiteren üblichen Waschmittelbestandteil aus der Gruppe der anorganischen und/oder organischen Gerüstsubstanzen, Bleichmittel, optischen Aufheller, Schmutzträger, Enzyme, antimikrobiellen Wirkstoffe, Farb- und Duftstoffe und Wasser. Flüssige Ausführungsformen können neben bzw. anstelle von Wasser noch niedermolekulare, mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel, insbesondere aus der Gruppe der aliphatischen Alkohole, Diöle und Etheralkohole enthalten.

25 Es ist weiterhin überraschend, daß bereits die Verwendung einer geringen Menge der Kombination obiger Definition in der kalten Waschflotte nicht nur eine wirksame synergistische Steigerung der Waschkraft, sondern auch ein Schaumverhalten hervorruft, das die Anwendbarkeit der Mittel sowohl im Handwaschbecken als auch in der Waschmaschine gewährleistet. Der Anteil des silikonöhlhaltigen Schauminhibitors in der Kombination beträgt dabei 0,01 - 0,1, vorzugsweise 0,02 bis 0,05 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Waschmittel.

Die erfindungsgemäßen Mittel können auch bleichende Zusätze, bestehend aus Peroxyverbindungen als Aktivsauerstoffträger, insbesondere Natriumperborat oder Persäuren, 5 Stabilisatoren und gegebenenfalls Aktivatoren, enthalten. Dadurch wird beim Waschen bei erhöhten Temperaturen, d.h. bei der 30 - 60 °C-Wäsche, ein zusätzlicher bleichender Effekt erzielt. Auch beim Waschen bei diesen erhöhten 10 Temperaturen in der Waschmaschine tragen die erfindungsgemäß verwendeten Kombinationen in vorteilhafter Weise zum Gesamtwascheffekt bei.

Die Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Waschmittels liegt im allgemeinen im folgenden Rahmen:

15

(a) 15 - 40, vorzugsweise 20 - 35 Gew.-% wenigstens eines Tensids aus der Gruppe der Seifen, der Sulfonat- und Sulfattenside,

20

(b) 0 - 10, vorzugsweise 2 - 5 Gew.-% nichtionische Tenside vom Typ der ethoxylierten Alkanole, Alkanole und Alkylphenole,

25

(c) 1 - 5, vorzugsweise 2 - 4 Gew.-% der oben definierten Kombination, wobei die Bestandteile (a) und (c) vorzugsweise im Verhältnis 4 : 1 bis 20 : 1 vorliegen,

...

30

- 5 (d) 30 - 85, vorzugsweise 45 - 70 Gew.-% pulverförmige und/oder flüssige Trägerstoffe aus der Gruppe der pulverförmigen organischen und anorganischen Gerüstsubstanzen, der wasserlöslichen niederen Alkohole, Diöle und Etheralkohole und des Wassers, gegebenenfalls einschließlich einer Bleichkomponente, und
- 10 (e) 0 - 10, vorzugsweise 0,01 bis 8 Gew.-% übliche Zusätze für Waschmittel aus der Gruppe der optischen Aufheller, Enzyme, Schmutzträger, Textilweichmacher, antimikrobiellen Wirkstoffe, Farb- und Duftstoffe.

15

Erfindungsgemäße Waschmittel, die ein besonders ausgeprägtes Waschvermögen sowohl in der Kälte als auch bei erhöhter Temperatur von 30 °C zeigen, enthalten als Tensidkomponente (a) ein Sulfonattensid zusammen mit einem nichtionischen Tensid, insbesondere vom Typ der ethoxylierten C<sub>10</sub> - C<sub>20</sub>-Alkohole. Erfindungsgemäße Präparate, deren Tensidkomponente (a) ausschließlich aus anionischen Tensiden, insbesondere aus C<sub>9</sub> - C<sub>15</sub>-Alkylbenzolsulfonaten besteht, sind ebenfalls bevorzugt.

25

Die erfindungsgemäßen Waschmittel liegen als pulverförmige, pastöse oder flüssige Präparate vor.

30

...

Die Herstellung der bevorzugten schüttfähigen pulverförmigen Präparate kann nach den üblichen Methoden, z.B. durch Kalt- und Heißsprühtrocknung erfolgen, wobei die Einarbeitung des Silikonöls vorzugsweise über ein sogenanntes Trägerbead vorgenommen wird.

Es folgt nun eine nähere Beschreibung der wichtigsten, in den erfindungsgemäßen Waschmitteln enthaltenen Bestandteile, geordnet nach Substanzklassen.

Die Tenside enthalten im Molekül wenigstens einen hydrophoben organischen Rest und eine wasserlöslichmachende anionische, zwitterionische Gruppe. Bei dem hydrophoben Rest handelt es sich meist um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 - 26, vorzugsweise 10 - 22 und insbesondere 12 - 18 C-Atomen oder um einen alkylaromatischen Rest mit 6 - 18, vorzugsweise 8 - 16 aliphatischen C-Atomen.

20

...

25

30

Als anionische Tenside sind z.B. Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren, gegebenenfalls auch aus Harz- oder Naphthensäuren brauch-  
5 bar. Geeignete synthetische anionische Tenside sind solche vom Typ der Sulfonate, Sulfate und auch der synthetischen Carboxylate.

Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate  
10 ( $C_9 - 15$  -Alkyl), Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus  $C_{12} - C_{18}$  -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alka-  
15 lische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch die Alkansulfonate, die aus  $C_{12} - C_{18}$  -Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulf-oxidation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutrali-  
20 sation bzw. durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren, z.B. die  $\alpha$ -sulfonierten Methyl- oder Ethylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäure-  
25 monoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, d.h. aus Fettalkoholen, wie z.B. Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder

den C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundäre  
Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremono-  
ester der mit 1 - 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alko-  
5 hole bzw. Alkylphenole sind geeignet. Ferner eignen sich  
sulfatierte Fettsäurealkanolamide und sulfatierte Fett-  
säuremonoglyceride.

Weitere geeignete anionische Tenside sind die Fettsäure-  
10 ester bzw. -amide von Hydroxy- oder Aminocarbonsäuren  
bzw. -sulfonsäuren, wie z.B. die Fettsäuresarcoside,  
-glykolate, -lactate, -tauride oder -isethionate.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-,  
15 Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze  
organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin  
vorliegen.

Als nichtionische Tenside sind Anlagerungsprodukte von  
20 1 - 40, vorzugsweise 2 - 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol  
Fettalkohol, Alkylphenol, Fettsäure, Fettamin, Fettsäure-  
amid oder Alkansulfonamid verwendbar. Besonders wichtig  
sind die Anlagerungsprodukte von 8 - 20 Mol Ethylenoxid  
an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, an  
25 Oxoalkohole der entsprechenden Kettenlängen, oder an  
entsprechende sekundäre Alkohole, sowie an Mono- oder  
Dialkylphenole mit 6 - 14 C-Atomen in den Alkylgruppen.  
Neben diesen wasserlöslichen Nonionics sind aber auch  
nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykol-  
30 ether mit 2 - 7 Ethylenglykoletherresten im Molekül von

...

Interesse, insbesondere, wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden. Fettsäureamide oder Fettamine, die mit 1 - 5 Mol Ethylenoxid umgesetzt worden sind, zählen hier nicht zu den nichtionischen Tensiden.

Weiterhin sind als nichtionische Tenside die wasserlöslichen, 20 - 250 Ethylenglykolethergruppen und 10 - 100 Propylenglykolethergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Polypropylenglykol, Alkylendiamin-polypropylenglykol und an Alkylpolypropylenglykole mit 1 - 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette brauchbar, in denen die Polypropylenglykolkette als hydrophober Rest fungiert. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide oder Sulfoxide sind verwendbar, beispielsweise die Verbindungen N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid, N-Hexadecyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-aminoxid, N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid.

Der Ausdruck "nichtionische Tenside (Nonionics)" umfaßt demnach nicht die erfindungsgemäß verwendeten stickstoffhaltigen oberflächenaktiven Verbindungen.

Das Schäumvermögen der Tenside läßt sich bekannterweise durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern; eine Verringerung läßt sich ebenfalls durch Zusätze von nichttensidartigen organischen Substanzen erreichen. Ein verringertes Schäumvermögen, das beim Arbeiten in Maschinen erwünscht ist, erreicht man vielfach durch Kombination verschiedener Tensidtypen, z.B. von

...

Sulfaten und/oder Sulfonaten mit Nonionics und/oder mit Seifen. Bei Seifen steigt die Schaumdämpfung mit dem Sättigungsgrad und der C-Zahl des Fettsäurerestes an; 5 Seifen der gesättigten C<sub>20-24</sub>-Fettsäuren eignen sich deshalb besonders als Schaumdämpfer. Diese Seifen sind jedoch beim Waschen bei niedrigen Temperaturen ungeeignet. Auch Silikonölemulsionen auf Basis polymerer siliciumorganischer Verbindungen, wie sie üblicherweise 10 als nichttensidartige Schauminhibitoren in Hochtemperaturwaschmitteln eingesetzt werden, erwiesen sich beim Einsatz in Kaltwaschmitteln als ungeeignet.

Als organische und anorganische Gerüstsubstanzen eignen 15 sich schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende Salze, insbesondere Alkalisalze, die Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden vermögen. Von den anorganischen Salzen sind die wasserlöslichen Alkalimeta- oder Alkalipolyphosphate, insbesondere das Pentanatriumtri- 20 phosphat von besonderer Bedeutung. Diese Phosphate können ganz oder teilweise durch organische Komplexbildner für Calciumionen ersetzt sein. Dazu gehören Verbindungen vom Typ der Aminopolycarbonsäuren, wie z.B. Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriamin- 25 pentaessigsäure sowie höhere Homologe, die Alkanpolyphosphonsäuren, Amino- und Hydroxyalkanpolyphosphonsäuren und Phosphonopolycarbonsäuren, wie z.B. die Verbindungen Methandiphosphonsäure, Dimethylaminomethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotrimethylentriphosphonsäure, 1-Hydroxy- 30 ethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Phosphonoethan-1,2-dicarbon- säure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, Ethylendia- mintetramethylen-phosphonsäure, Diethylentriaminpenta- methylen-phosphonsäure, die Polycarbonsäure, wie z.B.

...

Citronensäure, Weinsäure, 2,2'-Oxydibernsteinsäure, Biscarboxymethylethylenglykol, Carboxymethyloxybernstein-  
5 säure, Carboxymethyltartronsäure und die carboxymethy-  
lierten bzw. oxydierten Polysaccharide. Weiterhin eignen  
sich die polymeren Carbonsäuren mit einem Molekularge-  
wicht von mindestens 350 in Form der wasserlöslichen  
Salze, wie z.B. Polyacrylsäure, Poly- $\alpha$ -hydroxyacryl-  
10 säure, Polymaleinsäure, sowie die Copolymerisate der  
entsprechenden monomeren Carbonsäuren untereinander oder  
mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen wie Ethylen,  
Propylen, Isobutylen, Vinylmethylether oder Furan.

15 Als wasserunlösliche anorganische Gerüstsubstanzen eignen  
sich insbesondere auch die synthetischen, gebundenes  
Wasser enthaltenden Natriumalumosilikate vom Zeolith  
A-Typ. Sie können die Polymerphosphate ganz oder teil-  
weise ersetzen, d.h. ihr Einsatz ermöglicht auch die Her-  
20 stellung phosphatfreier Mittel.

Die Zeolithe kommen in der üblichen hydratisierten,  
feinkristallinen Form zum Einsatz, d.h. sie weisen  
praktisch keine Teilchen größer als 30 Mikron auf und  
25 bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 % aus Teilchen  
einer Größe von weniger als 10 Mikron. Ihr Calciumbinde-  
vermögen, das nach den Angaben der DE 24 12 837 bestimmt  
wird, liegt im Bereich von 100 - 200 mg CaO/g. Brauchbar  
ist insbesondere der Zeolith NaA, ferner auch der Zeolith  
30 NaX und Mischungen aus NaA und NaX.

...

Geeignete anorganische, nicht komplexbildende Salze sind die - auch als "Waschalkalien" bezeichneten - Bicarbonate, Carbonate, Borate oder Silikate der Alkalien; von den Alkalisilikaten sind vor allem die Natriumsilikate  
5 mit einem Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  wie 1 : 1 bis 1 : 3,5 brauchbar.

Weitere Gerüstsubstanzen, die wegen ihrer hydrotropen Eigenschaften meist in flüssigen Mitteln eingesetzt  
10 werden, sind die Salze der nicht kapillaraktiven, 2 - 9 C-Atome enthaltenden Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Sulfocarbonsäuren, beispielsweise die Alkalisalze der Alkan-, Benzol-, Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonsäuren, der Sulfobenzoessäuren, Sulfophthalsäure, Sulfoessigsäure,  
15 Sulfobernsteinsäure sowie die Salze der Essigsäure oder Milchsäure. Als Lösungsvermittler sind auch Acetamid und Harnstoff geeignet.

In den Präparaten können auch Schmutzträger enthalten  
20 sein, die den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert halten und so das Vergrauen verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine,  
25 Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche  
30 Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, wie z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar.

Unter den als Bleichmittel dienenden bekannten, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat sowie  $H_2O_2$  liefernde persäure anorganische oder organische Salze, wie z.B. Caroate ( $KHSO_5$ ), Perbenzoate oder Peroxyphthalate besondere Bedeutung.

Es empfiehlt sich, übliche wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Stabilisatoren für die Peroxyverbindungen wie beispielsweise Magnesiumsilikate zusammen mit diesen in die Waschmittel mit einzuarbeiten.

Um beim Waschen bei Temperaturen im Bereich von 30 - 60 °C eine befriedigende Bleichwirkung zu erreichen, werden bevorzugt aktivatorhaltige Bleichkomponenten in die Präparate eingearbeitet.

Als Aktivatoren für in Wasser  $H_2O_2$  liefernde Perverbindungen dienen bestimmte, mit diesem  $H_2O_2$  organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, insbesondere Acetyl-, Propionyl- oder Benzoylverbindungen sowie Kohlensäure- bzw. Pyrokohlensäureester. Brauchbare Verbindungen sind z.B. N,N,N',N'-Tetraacetyl-ethylendiamin, Zuckerester, wie z.B. Glucosepentaacetat, acylierte Glykolorile, wie z.B. Tetraacetylglykoloril.

...

Die Waschmittel können als optische Aufheller für Baumwolle insbesondere Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen.

Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryldiphenyls anwesend sein; z.B. die Verbindung 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyl. Als Aufheller für Polyamidfasern kommen solche vom Typ der 1,3-Diaryl-2-pyrazoline in Frage, beispielsweise die Verbindung 1-(p-Sulfamoylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Sulfamoylgruppe z.B. die Methoxycarbonyl-, 2-Methoxyethoxycarbonyl-, die Acetylamido- oder die Vinylsulfonylgruppe tragen. Brauchbare Polyamidaufheller sind ferner die substituierten Aminocumarine, z.B. das 4-Methyl-7-dimethylamino- oder das 4-Methyl-7-diethylaminocumarin. Weiterhin sind als Polyamidaufheller die Verbindungen 1-(2-Benzimidazolyl)-2-(1-hydroxyethyl-2-benzimidazolyl)-ethylen und 1-Ethyl-3-phenyl-7-diethylaminocarbostyryl brauchbar. Als Aufheller für Polyester- und Polyamidfasern sind die Verbindungen 2,5-Di-(2-benzoxazolyl)-thiophen, 2-(2-Benzoxazolyl)-naphtho [2,3-b]-thiophen und 1,2-Di-(5-methyl-2-benzoxazolyl)-ethylen geeignet. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

...



0157320

Patentanmeldung D 7081 EP

- 16 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

Als wasserlösliche organische Lösungsmittel eignen sich die niederen Alkohole, Etheralkohole, Glykole oder Ketone mit 1 - 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methanol, Ethanol, 5 Propanol, Isopropylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Methylglykol, Ethylenglykol, Butylglykol oder Aceton und Methylethylketon.

10

...

15

20

25

30

Beispiele

5 Dieses Beispiel beschreibt die Zusammensetzung eines schaumgedämpften Kaltwaschmittels, das insbesondere für das maschinelle Waschen geeignet ist.

20,0 Gew.-% Natriumdodecylbenzolsulfonat;  
10 6,0 Gew.-% Seife (Natriumsalz von C<sub>12</sub> - C<sub>18</sub>-Fettsäuren);  
27,0 Gew.-% Natriumtriphosphat;  
10,0 Gew.-% Wasserglas (Na<sub>2</sub>O · 2,0 SiO<sub>2</sub>);  
1,0 Gew.-% Carboxymethylcellulose-Natriumsalz;  
Rest Natriumsulfat und Wasser.

15

Zum Nachweis des Kaltwaschvermögens wurden in Haushaltstrommelwaschmaschinen vom Typ Miele 760 W Versuche unter den folgenden Bedingungen durchgeführt:

20

Waschtemperatur 40 °C, Wasserhärte 16 °d, Waschmittelkonzentration 5,1 g/l, Flottenverhältnis 1 : 30, Wollwaschprogramm. Verglichen wurde mit einem Waschmittel, bei dem Natriumsulfat durch 2,05 Gew.-% der Kombination ersetzt  
25 worden war. Aus den nachstehenden Zahlenwerten des an den Testgeweben gemessenen Aufhellungsgrades wird die markante Verbesserung des Waschvermögens bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Waschmittels deutlich.

30

Die Reduktion von 20,0 Gew.-% Natriumdodecylbenzolsulfonat auf 16,0 Gew.-% und Zusatz von 2,0 Gew.-% eines Adduktes von 14 Mol Ethylenoxid an Talgfettalkoholen führte zu vergleichbaren Ergebnissen.

...

T a b e l l e 1

Waschmittel nach Beispiel 1	% R e m i s s i o n		
	Baumwolle <sup>1)</sup> nicht veredelt	Baumwolle <sup>2)</sup> veredelt	Baumwolle <sup>3)</sup> Polyester ausgerüstet
5			
1 a) mit % Natrium- sulfat	36,1	28,9	26,9
1 b) mit % Kokos- amin 2 EO mit Silikonöl VP 1132 (Wacker)	45,3	36,0	31,7
10			
Signifikanz LSD <sup>+) </sup>	2,0	1,2	1,4

- 15
- 1) Cotton soil test cloth
  - 2) Cotton soil test cloth with wash and wear finish
  - 3) Dacron/Cotton 65 : 35 shirting soil test cloth  
with durable press finish

alle Testfabric Inc./USA

20 <sup>+)</sup>  Least significant difference

...

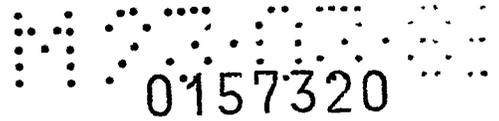
- Die Entfernung von Kosmetik-Flecken, die auf Polyester-Baumwolle-Mischgewebe 50 : 50 aufgebracht worden waren, wurde visuell beurteilt und benotet. Dabei wurde der Anfangswert mit Note 6, fleckfrei mit Note 1 bewertet.
- 5 Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

T a b e l l e 2

	Waschmittel nach Beispiel 1	Visuelle Beurteilung	
		Lippenstift (Fettbasis)	Make-up
10	mit 2 % Kokosamin 2 EO und Silikonöl	3,1	4,7
	mit 2 % Natriumsulfat	2,9	4,3

- Das Schaumverhalten wurde durch den Flottenverlust in g bestimmt, der aus der Waschmaschine während des Waschprozesses über die Dosiervorrichtung austrat, aufgefangen und gewogen wurde. In Tabelle 3 sind entsprechende Flottenverluste aufgeführt, wobei die Waschmittelformulierung mit 2 % Kokosamin 2 EO zugrunde lag.
- 15

...

T a b e l l e 3

g Flottenverlust

---

	mit 4 % C <sub>16-22</sub> Seife	67
	mit 4 % C <sub>16-18</sub> Seife	35
5	mit 4 % C <sub>12-18</sub> Seife	13
	mit 0,05 % VP 1132 (Wacker)	5
	mit 0,1 % Silikonöl K3GB (Degussa)	12
	mit 0,1 % Silikonöl SAG 100 (UCC)	15
	mit 6 % C <sub>16-18</sub> Seife	0
10	und 0,05 % VP 1132 (Wacker)	

---

Hierbei sind Flottenverluste unter 5 g aufgrund der verschärften Testbedingungen für die Praxis zu akzeptieren.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 5 1. Manuell und maschinell anwendbares Kaltwaschmittel,  
enthaltend anionische und/oder nichtionische Tenside,  
darunter stickstoffhaltige oberflächenaktive Verbindungen,  
und einen silikonöhlhaltigen Schauminhibitor,  
dadurch gekennzeichnet, daß es als stickstoffhaltige  
10 oberflächenaktive Verbindungen Fettsäureethanolamide  
und alkoxylierte C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylamine in Kombination  
mit einem speziellen silikonöhlhaltigen Schauminhibitor  
enthält, der aus einem Polydimethylsiloxangemisch  
15 besteht, das nach der Gelpermeationschromatographie  
zwei Molekulargewichtsmaxima im Bereich von 50 000,  
bezogen auf Polystyrolstandard besitzt, mit hydropho-  
bierter Kieselsäure aktiviert wurde und eine Viskosi-  
tät  $\eta_{25}^{\circ\text{C}} = 10\ 000 - 40\ 000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$  aufweist.
- 20 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es  
die Kombination in Mengen von 1 - 5, vorzugsweise 2 -  
4 Gew.-% enthält.
- 25 3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß es als stickstoffhaltige oberflächenaktive Verbindungen  
gesättigte und ungesättigte C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäure-  
ethanolamide als Einzelverbindungen oder als tech-  
nische Gemische und die entsprechenden Diethanolamide  
bzw. Polydiethanolamide sowie die gesättigten und  
30 ungesättigten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylamine, die mit 1 bis  
5 Mol Alkylenoxid alkoxyliert sind, enthält.

...

4. Mittel nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet,  
das es wenigstens einen weiteren üblichen Waschmittel-  
bestandteil aus der Gruppe der Seifen, der anionischen  
5 Tenside vom Sulfonat- oder vom Sulfattyp sowie der  
anorganischen und/oder organischen Gerüstsubstanzen,  
Bleichmittel, optischen Aufheller, Schmutzträger,  
Enzyme, antimikrobiellen Wirkstoffe, Farb- und  
Duftstoffe, Wasser und/oder andere flüssige Träger  
10 enthält.
5. Mittel nach Anspruch 1 - 4, gekennzeichnet durch die  
folgende Zusammensetzung:
- 15 (a) 15 - 40, vorzugsweise 20 - 35 Gew.-% wenigstens  
eines Tensids aus der Gruppe der Seifen,  
der Sulfonat- und Sulfattenside,  
(b) 0 - 10, vorzugsweise 2 - 5 Gew.-% nichtionische  
Tenside vom Typ der ethoxylierten Alka-  
20 nole, Alkenole und Alkylphenole,  
(c) 1 - 5, vorzugsweise 2 - 4 Gew.-% der in Anspruch  
1 - 3 definierten Kombination, wobei die  
Bestandteile (a) und (c) vorzugsweise im  
Verhältnis 4 : 1 bis 20 : 1 vorliegen,  
25 (d) 30 - 85, vorzugsweise 45 - 70 Gew.-% pulverförmige  
und/oder flüssige Trägerstoffe aus der  
Gruppe der pulverförmigen organischen und  
anorganischen Gerüstsubstanzen, der  
wasserlöslichen niederen Alkohole, Diöle  
30 und Etheralkohole und des Wassers, gege-  
benenfalls einschließlich einer Bleich-  
komponente, und

...

5 (e) 0 - 10, vorzugsweise 0,01 - 8 Gew.-% übliche  
Zusätze für Waschmittel aus der Gruppe  
der optischen Aufheller, Enzyme, Schmutz-  
träger, Textilweichmacher, antimikro-  
biellen Wirkstoffe, Farb- und Duftstoffe.

10

15

20

25

30