

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 216 301
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 86112821.3

51

Int. Cl. 4: **C11D 1/86** , C11D 1/52 ,
C11D 1/66

22

Anmeldetag: 17.09.86

30

Priorität: 25.09.85 DE 3534082

71

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

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.04.87 Patentblatt 87/14

64

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

72

Erfinder: **Die Erfinder haben auf Ihre
Nennung verzichtet**

54

Flüssiges Reinigungsmittel.

57 Schaum- und Reinigungskraft hautfreundlicher Geschirrspülmittel, die Aniontenside vom Typ der Sulfonat- oder Sulfattenside, Fettsäurealkanamide und Fettalkylglucoside enthalten, werden verstärkt, wenn Fettalkyl-(C₁₂-₁₄)-monoglucoside mit 1 - 1.4 Glucoseeinheiten in Mengen von 3 - 20 Gew.-% eingesetzt werden, zusammen mit 2 - 25 Gew.-% Alkylsulfat oder Alkylethersulfat und mit 1 - 15 Gew.-% Fettsäurealkanamid.

Die Mittel sind frei von Alkylbenzolsulfonat und enthalten nachwachsende Rohstoffe.

EP 0 216 301 A2

"Flüssiges Reinigungsmittel"

Flüssige Reinigungsmittel bestehen meist aus wäßrigen Lösungen von synthetischen anionischen und/oder nichtionischen Tensiden und üblichen Zusatzstoffen. Sie werden besonders zum Reinigen harter Oberflächen, zum Beispiel von Glas, keramischen Materialien, Kunststoffen, lackierten und polierten Oberflächen verwendet. Ein wichtiges Anwendungsgebiet für flüssige Reinigungsmittel ist das manuelle Spülen von Eß- und Kochgeschirr. Die Geschirreinigung wird üblicherweise bei leicht erhöhten Temperaturen von etwa 35 bis 45 °C in stark verdünnten Flotten durchgeführt. Dabei wird vom Verbraucher die Reinigungskraft eines Mittels im allgemeinen umso besser beurteilt je stärker und je länger die Reinigungsflotte schäumt. Wegen des Kontakts der Hände mit der Reinigungsflotte über einen längeren Zeitraum ist beim manuellen Spülen von Geschirr auch die Hautfreundlichkeit des Mittels von besonderer Bedeutung. Aus diesen Gründen stellt der Fachmann bei der Auswahl der Komponenten und der Zusammensetzung eines Mittels für das manuelle Reinigen von Geschirr andere Überlegungen an, als bei flüssigen Reinigungsmitteln für sonstige harte Oberflächen.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf flüssige, manuell anwendbare, hautfreundliche Geschirreinigungsmittel mit starker Schaumentwicklung und guter Reinigungskraft.

Es ist allgemein bekannt, daß sogenannte Alkylethersulfate, das heißt Salze von sulfatierten Anlagerungsprodukten von etwa 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an Fettalkohole mit etwa 10 bis 18, vorzugsweise 12 bis 16 Kohlenstoffatomen im aliphatischen Rest eine gute Schaum- und Reinigungskraft sowie hautfreundliche Eigenschaften besitzen. Die marktüblichen, manuell anwendbaren Geschirreinigungsmittel (alias Geschirrspülmittel) stellen daher im allgemeinen wäßrige Lösungen solcher Alkylethersulfate in Verbindung mit anderen Tensiden, insbesondere Alkylbenzolsulfonaten sowie Lösungsvermittlern, Farb- und Duftstoffen dar.

Aus der schweizerischen Patentschrift 354 195 sind flüssige Reinigungsmittel für das manuelle Geschirrspülen bekannt, die eine Kombination aus einem Alkylethersulfat und einem nichtionischen Tensid vom Typ des Fettsäurealkanolamids aus Mono- oder Dialkanolamiden mit nicht mehr als 3 Kohlenstoffatomen in jedem Alkanolrest von gesättigten Fettsäuren mit 10 bis 14 Kohlenstoffatomen, zusammen mit Wasser, Lösungsvermittlern, Farb- und Duftstoffen enthalten.

Aus der US-Patentschrift 3 219 656 ist bereits bekannt, daß Alkylmonoglycoside nicht nur selbst stabilen Schaum entwickeln, sondern als Schaumstabilisatoren für andere anionische und nichtionische Tenside wirken. Dabei sollen sie mit den Fettsäurealkanolamiden vergleichbar und zum Teil etwas besser als diese sein. Kombinationen mit solchen Alkanolamiden werden aber nicht beschrieben.

Die US-Patentschrift 3 925 224 beschreibt wachskraftverstärkende Zusätze von an sich wasserunlöslichen beziehungsweise schwerlöslichen Tensiden zu üblichen Textilwaschmitteln auf Basis wasserlöslicher Tenside; als brauchbare unbeziehungsweise schwerlösliche nichtionische Tenside werden u.a. auch die C₈-bis C₂₄-Fettalkoholmonoglycoside vorgeschlagen.

Aus der europäischen Patentanmeldung 70 076 sind schäumende flüssige Reinigungsmittel mit einem Gehalt an Aniontensiden, Alkylglucosiden und Aminoxiden beziehungsweise Fettsäurealkanolamiden bekannt, wobei es sich bei den Alkylglucosiden um Alkyloligoglycoside, welche die Glucoseeinheit etwa 1,5 bis 10 mal enthalten, handelt. Dieser Wert ist ein Mittelwert und berücksichtigt auch das Vorliegen von Alkylmonoglycosiden in einem entsprechenden Anteil. Als besonders geeignet werden Alkylglucoside mit einem Oligomerisierungsgrad von höher als 2 hergestellt.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man die Schaum- und Reinigungskraft flüssiger Reinigungsmittel, die speziell für das manuelle Reinigen von Geschirr konzipiert sind, und die synthetische Aniontenside vom Typ der Sulfonat- und/oder Sulfattenside, Fettsäurealkanolamide und Fettalkylglucoside enthalten, dadurch verstärken kann, daß man Fettalkylglucoside vom Typ der Fettalkylmonoglycoside wählt. Unter Fettalkylmonoglycosiden werden hier Verbindungen mit durchschnittlich weniger als zwei Glucoseeinheiten pro Fettalkyl-Rest, insbesondere solche mit 1 bis 1,4 Glucoseeinheiten verstanden. Der Fettalkylrest weist 10 bis 18, insbesondere im wesentlichen 12 bis 14 Kohlenstoffatome auf. Unter "Fettalkyl" werden die Reste der durch Hydrierung von natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkohole, die ganz oder überwiegend gesättigt sind, oder die auch ungesättigte Anteile umfassen, verstanden.

In einer bevorzugten Kombination wird als synthetisches anionisches Tensid ein Alkylsulfat oder ein Alkylethersulfat eingesetzt. In der Kombination dieser Sulfat-Tenside mit dem Fettsäurealkanolamid und dem Fettalkylmonoglycosid schafft die Erfindung ein Reinigungsmittel aus

drei verschiedenen Typen von Tensiden, deren hydrophober Teil vollständig aus nachwachsenden Rohstoffen (Fetten) hergestellt wird. Im Falle der Alkylglucoside besteht auch der hydrophile Teil des Moleküls aus einem nachwachsenden Rohstoff (Zucker). In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden somit die anionischen Tenside, die eine petrochemische Basis haben, insbesondere Alkylbenzolsulfonat, nicht eingesetzt.

Die bevorzugt eingesetzten Alkylsulfate beziehungsweise Alkylethersulfate sind handelsüblich, sie weisen einen geradkettigen aliphatischen C₁₂-C₁₄-, vorzugsweise C₁₂-C₁₄-Rest auf. Das zugehörige Kation ist vorzugsweise ein Alkalimetall- oder Ammoniumion. Bei den Alkylethersulfaten liegt der Ethoxyierungsgrad bei 1 bis 5; bevorzugt ist der Einsatz eines Alkylethersulfatgemisches, bestehend aus 50 Gewichtsprozent eines C₁₂-Alkylethersulfats und 50 Gewichtsprozent eines C₁₄-Alkylethersulfats mit 1 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4 Ethylenoxidgruppen anstelle des üblicherweise eingesetzten Alkylethersulfatgemisches, das die gleichen Komponenten im Gewichtsverhältnis 70 : 30 enthält, vorteilhaft, weil es zu einer Verminderung der Hautirritation führt, ohne die bekannt gute Waschkraft derartiger Mittel zu mindern. Geringfügige zusätzliche Mengen an Alkylethersulfaten mit weniger als 12 beziehungsweise mehr als 14 Kohlenstoffatomen im Alkylrest verändern diese guten Ergebnisse nur unwesentlich, sollten jedoch gegebenenfalls vermieden werden.

Die Einsatzmenge der Alkyl- und Alkylethersulfate beträgt 2 bis 25, vorzugsweise 3 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Mittel.

Die eingesetzten Fettsäurealkanolamide weisen im Fettsäurerest eine Alkylgruppe mit 8 bis 18, vorzugsweise 10 bis 14 Kohlenstoffatomen auf, während die Amid-Gruppe entweder mit zwei Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen (Dialkanolamid) oder mit einer solchen Hydroxyalkylgruppe und mit Wasserstoff oder einer C₁-C₃-Alkylgruppe substituiert ist. Diese Verbindungen werden in einer Menge von 1 bis 15, vorzugsweise von 1 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

Vorzugsweise kommen Gemische von Fettsäuremono- und -dialkanolamiden zum Einsatz.

Die Menge der erfindungsgemäß zugesetzten Alkylmonoglucoside beträgt 2 bis 25, vorzugsweise 3 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Mittel, wobei diese Menge vorzugsweise gleich oder geringer ist, als die gemeinsame Menge aus Sulfat-Tensid und Fettsäurealkanolamid. Als Lösungsvermittler, etwa für Farbstoffe und Parfümöle, können beispielsweise Alkanolamine, Polyole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 oder Glycerin und als Hydrotrope Alkali-alkylbenzolsulfonate

mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, vorzugsweise Natriumcumolsulfonat, dienen. Ihre Einsatzmengen liegen zwischen 3 und 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Mittel.

Zusätzlich werden meist Lösungsmittel, wie niedermolekulare Alkanole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Molekül, vorzugsweise Ethanol und Isopropylalkohol eingesetzt. Ihre Einsatzmengen betragen ebenfalls 3 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Mittel. Auch Verdickungsmittel wie Harnstoff, Natriumchlorid, Ammoniumchlorid und Magnesiumchlorid können einzeln oder kombiniert eingesetzt werden. Weitere übliche fakultative Zusätze sind Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel, Farbstoffe und Parfümöle.

Der auf insgesamt 100 Gewichtsprozent zu berechnende Rest für das Gesamtmittel besteht jeweils aus Wasser.

Die erfindungsgemäßen flüssigen Reinigungsmittel nach den folgenden Beispielen wurden durch Zusammenrühren der einzelnen erfindungsgemäßen flüssigen Reinigungsmittel nach den folgenden Beispielen durch Zusammenrühren der einzelnen Bestandteile und Stehenlassen des Gemisches bis zur Blasenfreiheit erhalten. Als anionische Tenside wurden in den Beispielen jeweils die Natriumsalze eingesetzt.

30 Beispiele

Beispiel 1

In diesem Beispiel wird der Tellertest beschrieben.

Die Menge von 9 g Natrium-C₁₂₋₁₄-Alkyl-(EO)₂-sulfat wurde bei Raumtemperatur mit 7,5 g Natriumcumolsulfonat in 68,5 g Wasser verrührt und unter weiterem Rühren in beliebiger Reihenfolge nacheinander 12 g C₁₂₋₁₄-Alkylmonoglucosid mit 1,3 Glucoseeinheiten (GE) im Molekül sowie 2 g C₁₂₋₁₄-Fettsäuremonoethanolamid und 1 g C₁₂-C₁₄-Fettsäurediethanolamid hinzugefügt. Das Produkt war klarflüssig und hatte bei 20 °C eine nach Höppler bestimmte Viskosität von 15 mPas. Zur Prüfung der Reinigungsleistung wurden Untertassen mit jeweils 2 g geschmolzenem Rindertalg - (Testanschmutzung A) und entsprechend mit 2 g einer mit Wasser verrührten Mischanschmutzung aus Eiweiß, Fett und Kohlenhydraten (MiNO-1 von Henkel) (Testanschmutzung B) überzogen. Dann wurden 8 l Leitungswasser (16 °d) von 45 °C in eine Schüssel gegeben. Zum Reinigen der mit (A) beschmutzten Teller wurden 4 g, d.h. 0,5 g/l des hergestellten Reinigungsmittels zugegeben und die Teller gewaschen. Bis zum Verschwinden des Schaums der anfangs stark schäumenden Lösung

konnten 18 Teller sauber gewaschen werden. Beim Weglassen des Alkylmonogluco­sid­ und Erhöhung des Alkylethersulfat­gehaltes auf 21 g wurde ein Mittel erhalten, in dem unter vergleichbaren Bedingungen nur 14 Teller gewaschen werden konnten. Umgekehrt konnten mit einem Mittel mit 21 g/ Alkylmonogluco­sid ohne Anteil an Alkylethersulfat nur 10 Teller gewaschen werden. Beim Reinigen von mit (B) beschmutzten Tellern betru­gen die Werte bei Einsatz von nur 0,4 g Reinigungsmittel pro Liter Wasser 34 Teller gegenüber 25 beziehungsweise 22 Teller.

Beispiel 2

Entsprechend den Angaben im Beispiel 1 wurden jeweils 6 verschiedene Zusammensetzungen in bezug auf den Alkylethersulfat- und den Alkylglucosidgehalt bei gleichbleibendem Gehalt an C₁₂₋₁₄-Fettsäurediethanolamid hergestellt und als Alkylglucoside Produkte mit 1,1 GE und 2,2 GE verglichen. Die Mittel wurden jeweils dem Tellertest unterworfen. Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen. Sie zeigen den Vorteil des Produkts mit 1,1 GE.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

4

Tellertest

- 1) C₁₂₋₁₄-Alkylmonoglucosid (GE 1,1)
 2) C₁₂₋₁₄-Alkyloligoglucosid (GE 2,2)

Mengen in %	C ₁₂₋₁₄ Alkyl- (EO) ₂ sulfat	Glucosid GE 1,1	C ₁₂₋₁₄ -Fettsäure- diethanolamid	Rindertalg		MiNO-1	
				Teller- zahl	Leistung in %	Teller- zahl	Leistung in %
21	-	3	3	10	67	20	95
18	3	3	3	12	80	23	109
15	6	3	3	13	87	26	124
12	9	3	3	14	93	27	129
9	12	3	3	14	93	28	133
6	15	3	3	16	107	30	143
3	18	3	3	12	80	26	124
-	21	3	3	7	47	20	95
				Durchschnittswert: 12,3		81,8	
						24,9	
						119	

Tellertest (Fortsetzung)

- 1) C₁₂₋₁₄-Alkylmonoglucosid (GE 1,1)
 2) C₁₂₋₁₄-Alkyloligoglucosid (GE 2,2)

Mengen in %	Glucosid		C ₁₂₋₁₄ -Fettsäure- diethanolamid	Rindertalg		MiNO-1	
	GE 2,2	GE 1,1		Teller- zahl	Leistung in %	Teller- zahl	Leistung in %
21	-		3	10	67	20	95
18	3		3	11	73	22	105
15	6		3	12	80	22	105
12	9		3	14	93	23	109
9	12		3	14	93	22	105
6	15		3	12	80	21	100
3	18		3	8	53	20	95
-	21		3	5	33	15	71
Durchschnittswert:				10,8	71,5	20,6	98,1

Beispiel 3

Entsprechend den Angaben in Beispiel 1 wurde diesmal das C₁₂₋₁₄-Alkyl (EO)₂-sulfat durch C₁₂₋₁₄-Alkylsulfat ersetzt und wie in Beispiel 2 verfahren. Als Glucoside wurden eines mit 1,4 GE und

eines mit 2,2 GE eingesetzt. Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen. Sie zeigen, daß die Vorteile des Einsatzes von Alkylmonoglucosiden mit GE kleiner als 1,5 auch in Verbindung mit Alkylsulfaten auftreten.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

7

Tellertest

- 1) C₁₂₋₁₄-Alkylmonoglucosid (GE 1,4)
 2) C₁₂₋₁₄-Alkyloligoglucosid (GE 2,2)

Mengen in %		Rindertalg 50 °C 16 ^o d, 0,5 g/l	MINO-1, 40 °C 16 ^o d, 0,4 g/l
C ₁₂₋₁₄ -Alkyl- sulfat	Glucosid GE 1,4	Teller- zahl	Teller- zahl
	C ₁₂₋₁₈ -Fettsäure- mono-/diethanol- amid, Mischungs- verhältnis 2 : 1	Leistung in %	Leistung in %
21	3	16	25
18	3	17	29
15	3	18	31
12	3	19	32
9	3	18	35
6	3	17	39
3	3	15	40
-	3	10	30
Durchschnittswert:		16,3	32,6
		108,4	130,5

Tellertest (Fortsetzung)

- 1) C₁₂₋₁₄-Alkylmonoglucosid (GE 1,4)
 2) C₁₂₋₁₄-Alkyloligoglucosid (GE 2,2)

Mengen in %	Rindertalg 50 °C		MINO-1, 40 °C	
	16° d, 0,5 g/l Teller- zahl	Leistung in %	16° d, 0,4 g/l Teller- zahl	Leistung in %
C ₁₂₋₁₄ -Alkyl- sulfat	Glucosid GE 2,2	C ₁₂₋₁₈ -Fettsäure- mono-/diethanol- amid, Mischungs-		
21	-	3	16	107
18	3	3	16	107
15	6	3	18	120
12	9	3	18	120
9	12	3	18	120
6	15	3	17	113
3	18	3	15	100
-	21	3	10	67
		Durchschnittswert:	16	106,8
			28,9	115,5

Ansprüche

1. Flüssiges Reinigungsmittel für das manuelle Reinigen von Geschirr, enthaltend synthetische Aniontenside vom Typ der Sulfonat-und/oder Sulfatenside, Fettsäurealkanolamide und Fettalkylglucoside, dadurch gekennzeichnet, daß es Fettalkylglucoside vom Typ der Fettalkylmonoglucoside enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettalkylmonoglucoside durchschnittlich weniger als 2 Glucosideinheiten pro Fettalkyl-Rest, insbesondere 1 bis 1,4 Glucosideinheiten enthalten.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettalkylmonoglucoside 10 bis 18, insbesondere im wesentlichen 12 bis 14

Kohlenstoffatome im Fettalkylrest aufweisen und in einer Kombination mit synthetischen anionischen Tensiden vom Typ der Alkylsulfate oder Alkylethersulfate und mit Fettsäurealkanolamiden vorliegen, so daß das Mittel frei von anionischen Tensiden mit petrochemischer Basis, insbesondere frei von Alkylbenzolsulfonat ist.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylmonoglucosid in einer Menge von 2 bis 25, vorzugsweise 3 bis 20 Gewichtsprozent, zusammen mit 2 bis 25 Gewichtsprozent des Alkylsulfats und/oder Alkylethersulfats und zusammen mit 1 bis 15 Gewichtsprozent des Fettsäurealkanolamids, vorliegt, und die Menge des Alkylmonoglucosids vorzugsweise gleich oder geringer ist, als die gemeinsame Menge aus Sulfat-Tensid und Fettsäurealkanolamid.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

10