

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 272 574 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **22.09.93**

(51) Int. Cl.⁵: **C11D 1/825**

(21) Anmeldenummer: **87118480.0**

(22) Anmeldetag: **14.12.87**

(54) **Flüssige nichtionische Tensidmischungen.**

(30) Priorität: **22.12.86 DE 3643895**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.06.88 Patentblatt 88/26

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
22.09.93 Patentblatt 93/38

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 019 173
EP-A- 0 104 434
DE-A- 2 810 703
DE-C- 3 531 128
FR-A- 1 550 600

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**

D-40191 Düsseldorf(DE)

(72) Erfinder: **Jeschke, Peter, Dr.**
Macherscheiderstrasse 137
D-4040 Neuss(DE)

Erfinder: **Kiewert, Eva, Dr.**
Am Langen Weiher 6

D-4000 Düsseldorf 13(DE)

Erfinder: **Nieendick, Claus**
Giesenweg 76

D-4150 Krefeld(DE)

Erfinder: **Nüsslein, Hans, Dr.**

Ludwig-Wolker-Strasse 25

D-4018 Langenfeld(DE)

Erfinder: **Sandkühler, Peter, Dr.**

Am Jägersteig 8

D-4010 Hilden(DE)

EP 0 272 574 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

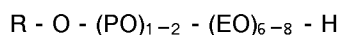
Beschreibung

Die heute im großen Umfang als nichtionische Tensidkomponenten eingesetzten Alkylphenoethoxylate besitzen ein erheblich besseres Kälteverhalten (tieferer Stockpunkt und Kältetrübungspunkt) als vergleichbare Ethoxylate auf Basis linearer Fettalkohole. Im Bereich der Alkylphenoethoxylate zeichnet sich insbesondere das Nonylphenol-10 EO-Addukt (NP-10) durch so hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften aus, daß hier ein universell einsetzbares Tensid für Wasch- und Reinigungsmittel, aber auch ein Emulgator für eine Vielzahl von technischen Anwendungszwecken vorliegt. Darüber hinaus verfügt dieses Tensid über sehr gute entfettende Eigenschaften, sowohl an Metall als auch an textilem Gewebe. Aufgrund dieser günstigen Eigenschaften ist heute NP-10 der mit Abstand mengenmäßig bedeutendste Vertreter aus der Substanzklasse der Alkylphenoethoxylate.

Nachteilig ist, daß die Umweltverträglichkeit dieser Alkylphenoethoxylate Anlaß zu Bedenken gibt, sodaß beträchtliche Bemühungen bestehen, wenigstens anteilig diese technologisch an sich hochwertige Tensidkomponente durch Komponenten mit besserer Umweltverträglichkeit zu ersetzen. Hierfür bieten sich insbesondere alkoxylierte Fettalkohole natürlicher und/oder synthetischen Ursprungs an. Ihr Einsatz bietet jedoch die folgende Schwierigkeit: Etheralkohole der zuletzt genannten Art besitzen die in der Praxis gewünschten Hydrophiliewerte - Trübungspunkt beispielsweise im Bereich von etwa 50 bis 60 °C - erst in solchen Ausführungsformen, in denen die Etheralkohole als solche bei Raumtemperatur fest sind. Hier liegt für die Praxis eine entscheidende Einschränkung in dem Versuch des Austausches der Alkylphenol-Addukte gegen Addukte primärer Fettalkohole.

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, Tensidmischungen auf der Basis von alkoxylierten geradkettigen und/oder verzweigten primären Alkoholen, insbesondere entsprechenden linearen Fettalkoholen, zur Verfügung stellen, die noch bei niedrigen Temperaturen, beispielsweise bei Temperaturen bis herunter zu 5 °C flüssig sind und eine hohe Tensidleistung zur Verfügung stellen können. Die Erfindung hat sich insbesondere die Aufgabe gestellt, ein Tensidgemisch zu schaffen, das in seinen wesentlichen technologischen Eigenschaften dem NP-10 gleicht und ausschließlich auf Basis umweltverträglicher Komponenten aufgebaut sind.

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend bei Raumtemperatur flüssige Tensidmischungen auf Basis von polyalkoxylierten Alkoholen mit hoher Tensidleistung, bestehend aus einem geradkettigen oder in 2-Stellung methyl-verzweigten Etheralkohol der allgemeinen Formel



in der PO den Rest des ringgeöffneten Propylenoxids und EO den Rest des ringgeöffneten Ethylenoxids bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkyl- bzw. Alkenylreste R wie folgt zusammengesetzt sind: $C_8 = 0$ bis 5 Gew.-%, $C_9-10 = 75$ bis 90 Gew.-%, $C_{11-12} = 5$ bis 15 Gew.-%, $C_{13-14} = 4$ bis 10 Gew.-% und $C_{15-16} = 0$ bis 3 Gew.-%.

Vorzugsweise steht R für lineare Alkylreste folgender Zusammensetzung:

$C_8 = 0$ bis 2 Gew.-%, $C_{10} = 80$ bis 84 Gew.-%, $C_{12} = 7$ bis 12 Gew.-%, $C_{14} = 6$ bis 8 Gew.-% und $C_{15-16} = 0$ bis 1 Gew.-%.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Gemisches erfolgt in an sich bekannter Weise durch zweistufige Alkoxylierung des Alkoholgemisches, wobei in der 1. Stufe Propylenoxid und in der 2. Stufe Ethylenoxid angelagert wird. Als Ausgangsalkohole kommen in erster Linie aus Cocosfettalkoholen gewonnene Gemische, von denen der Hauptanteil an $C_{12}-C_{16}$ -Alkoholen destillativ abgetrennt worden sind. Ferner können auch aus synthetischen Fettalkoholen gewonnene Gemische, beispielsweise Oxoalkohole, als Ausgangsstoffe verwendet werden. Derartige Alkohole enthalten in der Regel einen Anteil an in 2-Stellung methylverzweigten Alkoholen. Vorzugsweise werden jedoch die aus nativen Alkoholen gewonnenen Gemische verwendet, in denen sich die Alkylreste jeweils um 2 C-Atome unterscheiden.

Die Alkoxylierung kann, wie bekannt, in Gegenwart saurer oder alkalischer Katalysatoren durchgeführt werden. Vorzugsweise werden alkalische Katalysatoren, wie Hydroxide oder Alkoholate des Kaliums oder Natriums eingesetzt. Beispiele hierfür sind NaOH, KOH, Natriummethylat, Natriumethylat, Kaliummethylat und Kaliumethylat. Zwecks schnellerer und homogenerer Verteilung im Substrat können die Hydroxide und Alkoholate in alkoholischer Lösung eingesetzt werden, worauf man den Lösungs-Alkohol vor der Alkoxylierung destillativ entfernt. Üblicherweise werden 0,5 bis 5 %, bevorzugt 1 bis 3 % Katalysator, auf Ausgangsmaterial bezogen, eingesetzt. Die Alkoxylierung kann bei Normaldruck durch Einleiten der Alkylenoxide in das Alkoholgemisch erfolgen. Bevorzugt wird sie jedoch im Autoklaven unter erhöhtem Anfangsdruck beispielsweise einem Anfangsdruck von 2 bis 10 bar, vorzugsweise 3 bis 6 bar, durchgeführt. Mit fortschreitender Umsetzung sinkt dann der Druck bis auf Normaldruck ab. Die Temperatur des zu

alkoxylierenden Alkohols beträgt im allgemeinen 80 bis 200 °C, meist 100 bis 180 °C. Das Alkoxylat kann in der Regel unmittelbar verwendet werden. Falls die geringen Katalysator-Reste stören, können sie neutralisiert werden, beispielsweise durch Zusatz organischer Säuren, wie Essigsäure oder Zitronensäure. Man kann auch nach Abschluß der Alkoxylierung Kohlendioxid in den Autoklaven pressen und das sich

5 abscheidende Alkalicarbonat abfiltrieren.

Alkoxylierte Fettalkohole, bei deren Herstellung zunächst Propylenoxid und anschließend Ethylenoxid angelagert werden, sind an sich bekannt. Sie unterscheiden sich jedoch hinsichtlich der Zusammensetzung des Restes R ganz erheblich von den erfindungsgemäßen Gemischen. So werden in US 2,174,761 Produkte beschrieben, die teilweise erheblich höhere Anteile an PO aufweisen und sich von Cetyl- bzw. Dodecylalkohol ableiten. Diese weisen wesentlich höhere Erstarrungsbereiche auf und sind schlechter biologisch abbaubar. Die DE 27 24 349-A1 beschreibt sprühgetrocknete Waschmittel, die nichtionische Tenside ähnlicher Konstitution enthalten, wobei die Alkylreste bevorzugt 12 bis 18 C-Atome aufweisen und nicht aus Gemischen mit einem überwiegenden Gehalt an C₉- bis C₁₀-Alkylresten bestehen. Das gleiche gilt für die in DE 28 37 504-C2 beschriebenen Waschmittelgranulate. In der DE 28 10 703-A1 werden nichtionogene Tenside mit anderer Reihenfolge der PO- und EO-Gruppen beschrieben. Ein Vergleichsversuch, in dem ein mit 4 Mol PO und 15 Mol EO umgesetzter Mischalkohol mit 43 % C₁₂-Alkylresten und 57 % C₁₃-Alkylresten (78 % linear, 22 % methylverzweigt) untersucht wurde, läßt einen vergleichsweise hohen Erstarrungspunkt sowie ein ungünstigeres Waschergebnis erkennen, weshalb nicht zu erwarten war, daß die erfindungsgemäßen Gemische in dieser Hinsicht wesentliche Vorteile bieten würden. Schließlich sind aus DE 32 32 616 flüssige Waschmittel bekannt, die Gemische von nichtionischen Tensiden mit vergleichbarem Molekülaufbau enthalten. Diese Alkoxylate leiten sich jedoch bevorzugt von Alkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen bzw. Gemischen aus Cetyl-, Oleyl- und Stearylalkohol-Gemischen ab. Tensidgemische der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sind weder offenbart noch nahegelegt.

Von besonderem Vorteil, insbesondere gegenüber alkoxylierten Alkylphenolen ist die sehr gute biologische Abbaufähigkeit, die oberhalb 96 % liegt. Hinsichtlich der anwendungstechnischen Eigenschaften sind die erfindungsgemäßen nichtionischen Tensidmischung der hochwertigsten Alkylphenoethoxylaten equivalent. Dies gilt sowohl für die Verbindungen allein als auch für ihre Gemische mit anderen Zusatz- und Hilfsstoffen, wie sie in Wasch-, Reinigungs-, Emulgier- und Dispergiermitteln üblicherweise verwendet werden.

Die Erfindung betrifft daher in einer weiteren Ausführungsform den Ersatz von Nonylphenol-9- bzw. 10 EO durch das erfindungsgemäß definierte Tensidgemisch in bekannten festen und flüssigen Zubereitungen insbesondere Waschmitteln, Netzmitteln und Dispergiermitteln.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die flüssigen nichtionischen Tenside auch mit weiteren biologisch gut abbaufähigen nichtionischen Verbindungen kombiniert werden. Mit solchen Kombinationen kann die Waschleistung noch weiter gesteigert werden, ohne Nachteile hinsichtlich der sonstigen positiven Eigenschaften in Kauf nehmen zu müssen. Geeignete Zusätze sind beispielsweise von primären Alkoholen oder Alkylaminen mit 10 bis 18, insbesondere 10 bis 14 C-Atomen abgeleitete Ethoxylate mit durchschnittlich 1 bis 4, vorzugsweise 2 bis 3 EO-Gruppen. Das Mischungsverhältnis mit diesen Zusätzen kann 1 : 2 bis 10 : 1 betragen. Darüber hinaus können sie bei Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln mit bekannten anionischen, nichtionischen, ampholytischen zwitterionischen und kationischen Tensiden, Gerüstsalzen, Sequestrierungsmitteln, Bleichmitteln, Vergrauungsinhibitoren, Avivagewirkstoffen, Schauminhibitoren und sonstigen in solchen Mitteln üblicherweise eingesetzten Wirkstoffen kombiniert werden. Die zusammengesetzten Mittel können in fester bzw. körniger oder in flüssiger Form vorliegen. Von besonderem Interesse sind im vorliegenden Fall flüssige Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel, für solche die erfindungsgemäßen Alkoxylate aufgrund ihrer niedrigen Trübungstemperaturen und günstigen Lösungseigenschaften besonders geeignet sind.

Feste Waschmittel können beispielsweise die folgende Zusammensetzung aufweisen (in Gew.-% wasserfreie Substanz):

0,5 bis 25 %, vorzugsweise 1 bis 20 % der erfindungsgemäßen nichtionischen Tensidmischung,

0 bis 25 %, vorzugsweise 2 bis 20 % an anionischen Tensiden aus der Klasse der Alkaliseifen und Sulfonat-Tenside, insbesondere der C₉-₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Alphasulfofettsäuresalze, Alphasulfofettsäurealkylestersalze und Alkansulfonate mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im aliphatischen Rest,

0 bis 10 % an nichtionischen, 2 bis 15 EO-Gruppen aufweisenden C₁₀-₁₈-Alkoholethoxylaten,

10 bis 70 %, vorzugsweise 20 bis 50 % an Buildersalzen aus der Klasse der Phosphate, Polyphosphate, Carbonate, Silikate des Natriums, des Na-Nitrilotriacetats und des feinteiligen Zeoliths vom Typ NaA,

0,1 bis 5 % an Komplexmierungsmitteln aus der Klasse der Na-Salze von Polyphosphonsäuren und der homo- oder copolymeren Polymercarbonsäuren, insbesondere des Hydroxyethandiphosphonats, des Ethylendiamintetramethylenphosphonats und der Acrylsäure-Maleinsäurecopolymeren,

0 bis 30 %, vorzugsweise 5 bis 20 % an Perverbindungen und ihrer Kombination mit Aktivatoren, insbesondere Natriumperborat-monohydrat und -tetrahydrat sowie Tetraacetylenhydriamin, 0 bis 10 % an sonstigen Waschmittelbestandteilen aus der Klasse der Vergrauungsinhibitoren, Enzyme, optischen Aufheller, Farb- und Duftstoffe,

5 0 bis 30 % an Neutralsalzen, wie Natriumsulfat.

Flüssige Mittel enthalten beispielsweise

5 bis 30 %, vorzugsweise 8 bis 25 % der erfindungsgemäßen nichtionischen Tensidmischung,

0 bis 20 %, vorzugsweise 2 bis 15 % der vorgenannten anionischen Tenside,

0 bis 10 % der vorgenannten nichtionischen Alkoholethoxylate,

10 0,1 bis 4 %, vorzugsweise 0,2 bis 2 % der vorgenannten Polyphosphonate,

0 bis 2 % an optischen Aufhellern,

Rest Wasser, organische Lösungsmittel und Hydrotrope.

Beispiele

15

Es werden die Eigenschaften von Nonylphenol-10 EO mit einer erfindungsgemäßen Tensidmischung "Produkt A" verglichen. Dieses erfindungsgemäße "Produkt A" weist die folgende Zusammensetzung auf:

durchschnittliche Anzahl der PO-Gruppen 1,2

durchschnittliche Anzahl der EO-Gruppen 6,4

20 $C_8 = 1 \%$

$C_{10} = 82 \%$

$C_{12} = 10 \%$

$C_{14} = 7 \%$

$C_{15-16} = \text{unter } 0,1 \%$

25 (Alkylgruppen linear, gesättigt, primäre OH-Gruppe).

Der Vergleich der Produkteigenschaften wurde dabei nach den folgenden Kriterien geführt:

Kältetrübungspunkt (DIN 51 583)

Stockpunkt (DIN 51 583) (englisch: pour point)

Tauchnetzvermögen (DIN 53 901)

30 Bestimmung der Oberflächenspannung (DIN 53 914)

Trübungstemperatur (1%ig in deionisiertem Wasser) (DIN 53 917)

Bestimmung des Waschvermögens

35

NP-10

erfindungsgemäßes
Produkt A

40

Kältetrübungspunkt

8 - 10 °C

9 - 10 °C

Stockpunkt

6 - 8 °C

3 °C

Tauchnetzvermögen

18 ~~sec~~

17 ~~sec~~

Oberflächenspannung

31 mN/m

28 mN/m

45

Trübungstemperatur

60 - 65 °C

54 - 55 °C

1%ige Lösung in Wasser

pH 7

pH 7

50 Bestimmung des Waschvermögens

Es wurde eine Waschmittelrezeptur folgender Zusammensetzung verwendet, in der 3 % Nonylphenol + 10 EO (NP-10) enthalten sind und durch Produkt A ersetzt wurden. Das ethoxylierte C_{12} - C_{14} -Amin + 2 EO war ein aus Kokosfettsäuren hergestelltes Produkt.

55

	Beispiele		Vergleich
	1	2	
5			
Produkt A	4,0	2	-
C ₁₂ -C ₁₄ -Amin+2 EO	-	2	-
10 Nonylphenol + 10 EO	-	-	4,0
Na-n-Dodecylbenzolsulfonat	15,0	15,0	15,0
Na-Seife (Talgfettsäure)	2,5	2,5	2,5
Zeolith NaA	10,0	10,0	10,0
15 Natriumcarbonat	10,0	10,0	10,0
Na-Silikat (Na ₂ O:SiO ₂ = 1:3,3)	3,0	3,0	3,0
Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer	2,0	2,0	2,0
20 Celluloseether	1,2	1,2	1,2
Na-Sulfat	46,3	46,3	46,3
Parfüm, Wasser	Rest	Rest	Rest

25

Prüfbedingungen

30 Waschmaschine mit horizontal angeordneter Trommel (Miele U 433); Einlaugen-Programm; 60 °C; Konzentration 5 g/l; Wasserhärte 16 °dH; 3maliges Nachspülen und Schleudern; Textilproben aus Baumwolle (B), Polyester (PE) und Mischgewebe aus Polyester-Baumwolle (PE/B), jeweils angeschmutzt mit einer Staub-Hautfett-Kombination; 0,3 kg Testgewebe und 3 kg saubere Füllwäsche; photometrische Auswertung

35 Ergebnisse (Angaben in % Remission)

	B	PE	PE/B
40			
Beispiel 1	50,4	54,8	41,4
Beispiel 2	51,7	55,3	43,4
45 Vergleich	50,3	55,0	41,6

In einer zweiten Versuchsreihe wurden mit Staub und Hautfett angeschmutzte Wollsträngchen bei 30 °C und einer Waschmittelkonzentration von 1,8 g/l eines Waschmittels nachstehender Zusammensetzung gewaschen.

50

55

	Beispiele		Vergleich
	3	4	
Produkt A	3	1,5	-
C ₁₂ -C ₁₄ -Amin+2 EO	-	1,5	-
Nonylphenol+10 EO	-	-	3
Natriumsulfat, Wasser	Rest		Rest
Remissionswerte	39,9	42,2	40,0

Die erfindungsgemäßen Mittel vermögen hinsichtlich ihrer Waschkraft das ethoxylierte Nonylphenol ohne nennenswerte Wirkungseinbuße zu ersetzen. Die Kombination gemäß Beispiel 2 und 4 ist dem Vergleichsprodukt überlegen.

Biologische Abbaufähigkeit

Im modifizierten OECD-Screening-Test erreichten das erfindungsgemäße Produkt A einen Kohlenstoff-Abbau von über 70 % und gelten daher als biologisch leicht abbaubar. Nonylphenol mit 9 EO bzw. 10 EO erreicht diesen Wert nicht. Nach den Kriterien der "Verordnung über die Abbaubarkeit anionischer und nichtionischer Stoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln" vom 30.01.1977 lag die Abbaubarkeit bei über 80 % (gefundener Wert über 96 %).

Beispiele 5 bis 7

Die folgenden Versuche dokumentieren, daß bereits geringe Zusätze des erfindungsgemäßen Produktes als Zusatz zu an sich bekannten Waschmittelrezepturen eine deutliche Erhöhung der Waschkraft bewirken und in dieser Hinsicht bekannte Waschkraftverstärker (alkoxylierte Alkylamine) übertreffen.

Die Versuche wurden in der in Beispiel 1 verwendeten Maschine durchgeführt und an der folgenden Reihe von Anschmutzungen getestet:

- A I: Staub/Hautfett auf Baumwolle (Standardgewebe des Wäscherei-Forschungsinstituts, Krefeld)
- A II: Staub/Hautfett auf veredelter Baumwolle
- A III: Staub/Hautfett auf 1:1 Mischgewebe aus veredelter Baumwolle und Polyester
- A IV: Staub/Hautfett auf Polyester
- A V: Staub/Hautfett auf Wolle
- A VI: Lippenstift auf A III-Gewebe

Waschbedingungen (Einlaugen-Programm ohne Vorwäsche)

Beispiel 5: Normal-Programm, 60 °C, Flottenverhältnis (kg Wäsche zu Liter Wasser) = 1 : 5,6, Dosierung 4,4 g/l

Beispiel 6: Pflegeleicht-Programm, 40 °C, Flottenverhältnis 1 : 25, Dosierung 4,4 g/l

Beispiel 7: Feinwasch-Programm, 40 °C, Flottenverhältnis 1 : 25, Dosierung 4,4 g/l

In den Vergleichsversuchen (Index a, b) wurde NP10 = Nonylphenol und KA-2 EO = Kokosamin + 2 EO (Kokosalkyl = 2 % C₁₀, 56 % C₁₂, 22 C₁₄, 9 % C₁₆, 11 % C₁₈) eingesetzt. TA-5/10 EO ist ein 1 : 1 Gemisch aus C₁₆₋₁₈-Talgalkohol mit jeweils 5 EO und 10 EO, C₁₂-ABS ist Na-Dodecylbenzolsulfonat (C₁₁₋₁₃-Alkyl), die Seifen sind Natriumseifen, STP ist Natrium-tripolyphosphat, Aa-Ma-Cop ist ein 2 : 1 Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer-Na-Salz (MG = 70 000).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Sie dokumentieren die verbesserte Waschkraft der Produkte gegenüber NP10 bzw. die erhöhte Waschkraftverstärkung gegenüber Kokosamin + 2 EO.

	Bestandteil	Beispiel		Beispiel			Beispiel	
		5	5 a	6	6 a	6b	7	7 a
5	Produkt A	1	-	2	-	-	1	-
	KA-2 EO	-		-	-	2	-	1
10	NP10	-	-	-	2	-	-	-
<hr/>								
	TA 5/10 EO	2,5		2			2,5	
15	C ₁₂ -ABS	7		18			7	
	Kokosseife	-		5			-	
	Talgseife	1		-			1	
	Zeolith NaA	-		-			20	
20	Soda	-		-			6	
	STP	18		20			-	
	Na ₂ O-SiO ₂ 1:3,3	3,5		-			3,5	
25	Na ₂ O-SiO ₂ 1 : 2	-		9			-	
	Celluloseether	0,8		-			0,8	
	Na-Sulfat	55		33			43	
30	Wasser	Rest		Rest			Rest	
<hr/>								
	Anschmutzung	% Remission						
35	A I	71,7	70,2	45,5	45,3	43,7	52,7	47,3
	A II	47,7	45,8	41,5	39,3	37,4	40,1	36,3
	A III	55,3	52,5	41,6	41,4	41,1	41,0	35,8
40	A IV	57,8	54,7	55,0	53,6	54,2	47,6	43,0
	A V	-	-	52,5	52,3	52,2	-	-
	A VI	-	-	-	-	-	26,8	25,4
45								

Tabelle 1

50 Beispiele 8 und 9

Es wurden Allzweckreiniger folgender Zusammensetzung hergestellt und deren Reinigungswirkung in der für diese Produktkategorie üblichen Anwendungskonzentration geprüft.

55

		8	8 a	9	9 a
5	Produkt A	8	-	2	-
	NP10	-	8	-	2
	Fettalkohol(12-14)-2EO-Sulfat	1	1	-	-
	Fettalkohol(12-14)-Sulfat	-	-	8	8
10	Octylsulfat	-	-	2	2
	Trinatriumcitrat	3	3	-	-
	Natriumgluconat	-	-	2	2
15	Natriumbicarbonat	-	-	1	1
	Wasser, Parfümöl, Farbstoff	Rest	Rest	Rest	Rest

Tabelle 2

Prüfbedingungen

Die Bestimmung des Reinigungsvermögens erfolgte nach den Qualitätsnormen des Industrieverbandes Putz- und Pflegemittel, veröffentlicht in Seifen, Öle, Fette, Wachse. 108, Nr. 16, S. 527 (1982).

Zur Prüfung der Reinigungswirkung wurde das zu prüfende Reinigungsmittel in 1 %iger wäßriger Lösung auf eine künstlich angeschmutzte PVC-Kunststoffoberfläche gegeben. Als künstliche Anschmutzung wurde ein Gemisch aus Ruß, Maschinenöl, Triglycerid gesättigter Fettsäuren und niedersiedendem aliphatischen Kohlenwasserstoff verwendet. Die Testfläche von 26 x 28 cm wurde mit Hilfe eines Flächenstreichers gleichmäßig mit 2 g der künstlichen Anschmutzung beschichtet.

Ein Kunststoffschwamm wurde jeweils mit 20 ml der zu prüfenden Reinigungsmittellösung getränkt und maschinell auf der Testfläche bewegt. Nach 6 Wischbewegungen wurde die gereinigte Testfläche unter fließendes Wasser gehalten und der lose sitzende Schmutz entfernt. Die Reinigungswirkung, d. h. der Weißgrad der so gereinigten Kunststoffoberfläche wurde mit einem photoelektrischen Farbmeßgerät LF 90 (Dr. B. Lange) gemessen. Als Weißstandard diente die saubere weiße Kunststoffoberfläche.

Da bei der Messung der sauberen Oberfläche auf 100 % eingestellt und die angeschmutzte Fläche mit 0 angezeigt wurde, waren die abgelesenen Werte bei den gereinigten Kunststoff-Flächen mit dem Prozentgehalt Reinigungsvermögen (% RV) gleichzusetzen.

<u>Ergebnisse</u>	<u>% Reinigungsvermögen</u>
Beispiel 8	48
Vergleich 8 a	50
Beispiel 9	52
Vergleich 9 a	51

Die Ergebnisse zeigen, daß NP10 nur in Rezepturen mit hohem Tensidanteil den erfindungsgemäßen Mitteln geringfügig überlegen ist, bei sparsamer Anwendung aber deren Reinigungswirkung nur knapp erreicht.

Beispiele 10 und 11

Es wurden flüssige Scheuermittel der unten angeführten Zusammensetzung hergestellt und auf ihre Reinigungswirkung geprüft. Das Prüfverfahren war identisch mit dem bei der Prüfung von Allzweckreinigern

verwendeten Verfahren. Da flüssige Scheuermittel angewendet werden, wurde zusätzlich zu dem bereits genannten, vorwiegend Fett enthaltenden Testschmutz ein schwieriger zu entfernender, vorwiegend Pigmente enthaltender Testschmutz eingesetzt. Letzterer bestand aus Ruß, Kaolin, Calciumcarbonat, Vaseline und niedrig siedendem aliphatischen Kohlenwasserstoff.

5

	Zusammensetzung	10	11	Vergleich
10	Produkt A	4	2	-
	Fettalkohol(C ₁₂₋₁₄)+4EO	-	2	-
	NP10	-	-	4
15	Polyacrylat (Na-Salz)	0,5	0,5	0,5
	Diethanolamin	1,0	1,0	1,0
	Marmormehl	45,0	45,0	45,0
20	Wasser, Parfüm	Rest	Rest	Rest
<hr/>				
	% Reinigungswirkung			
25	Fettschmutz	88	87	90
	Pigmentschmutz	86	82	77

30

Tabelle 3

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Mittel gegenüber Fettschmutz dem Vergleichsprodukt nahezu gleichwertig, gegenüber Pigmentschmutz jedoch überlegen sind.

35 Patentansprüche

1. Bei Raumtemperatur flüssige Tensidmischungen auf der Basis polyalkoxylierter Alkohole, bestehend aus einem geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten Etheralkohol der allgemeinen Formel



in der PO den Rest des ringgeöffneten Propylenoxids und EO den Rest des ringgeöffneten Ethylenoxids bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkyl- bzw. Alkenylreste R wie folgt zusammengesetzt sind: C₈ = 0 bis 5 Gew.-%, C₉₋₁₀ = 75 bis 90 Gew.-%, C₁₁₋₁₂ = 5 bis 15 Gew.-%, C₁₃₋₁₄ = 4 bis 10 Gew.-% und C₁₅₋₁₆ = 0 bis 3 Gew.-%.

2. Tensidmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R für einen linearen Alkylrest folgender Zusammensetzung steht:
C₈ = 0 bis 2 Gew.-%, C₁₀ = 80 bis 84 Gew.-%, C₁₂ = 7 bis 12 Gew.-%, C₁₄ = 6 bis 8 Gew.-% und C₁₅₋₁₆ = 0 bis 1 Gew.-%.

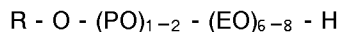
3. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend eine Tensidmischung gemäß Anspruch 1 und 2, wobei die Mittel frei von alkoxylierten Alkylphenolen sind.

4. Mittel nach Anspruch 3, worin die Tensidmischung in Kombination mit ethoxylierten Alkylaminen mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylkette vorliegt.

5. Mittel nach Anspruch 4, worin das alkoxylierte Alkylamin 2 bis 3 EO-Gruppen aufweist.

Claims

1. Surfactant mixtures liquid at room temperature based on polyalkoxylated alcohols, characterized in that they consist of a straight-chain ether alcohol or of an ether alcohol methyl-branched in the 2-position corresponding to the following general formula



in which PO represents the residue of the ring-opened propylene oxide and EO represents the residue of the ring-opened ethylene oxide, characterized in that the alkyl or alkenyl radicals R have the following composition: $C_8 = 0$ to 5% by weight, $C_{9-10} = 75$ to 90% by weight, $C_{11-12} = 5$ to 15% by weight, $C_{13-14} = 4$ to 10% by weight and $C_{15-16} = 0$ to 3% by weight.

2. A surfactant mixture as claimed in claim 1, characterized in that R is a linear alkyl radical having the following composition: $C_8 = 0$ to 2% by weight, $C_{10} = 80$ to 84% by weight, $C_{12} = 7$ to 12% by weight, $C_{14} = 6$ to 8% by weight and $C_{15-16} = 0$ to 1% by weight.

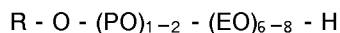
3. Detergents and cleaning preparations containing the surfactant mixture claimed in claims 1 and 2, characterized in that they are free from alkoxylated alkylphenols.

4. Detergents and cleaning preparations as claimed in claim 3, in which the surfactant mixture is present in combination with ethoxylated alkyl amines containing 10 to 18 carbon atoms in the alkyl chain.

5. Detergents and cleaning preparations as claimed in claim 4, in which the alkoxylated alkyl amine contains 2 to 3 EO groups.

Revendications

1. Mélanges tensioactifs, liquides à température ambiante, à base d'alcools polyalcoylés, constitués d'un éther-alcool à chaîne droite ou à ramification méthyle en position 2 de la formule générale



dans laquelle PO représente le radical de l'oxyde de propylène à cycle ouvert et EO le radical de l'oxyde d'éthylène à cycle ouvert, caractérisés en ce que les radicaux alkyle ou alcényle R présentent la composition suivante: $C_8 = 0$ à 5 % en poids, $C_{9-10} = 75$ à 90 % en poids, $C_{11-12} = 5$ à 15 % en poids, $C_{13-14} = 4$ à 10 % en poids et $C_{15-16} = 0$ à 3 % en poids.

2. Mélange tensioactif selon la revendication 1, caractérisé en ce que R représente un radical alkyle linéaire présentant la composition suivante:

$C_8 = 0$ à 2 % en poids, $C_{10} = 80$ à 84 % en poids, $C_{12} = 7$ à 12 % en poids, $C_{14} = 6$ à 8 % en poids et $C_{15-16} = 0$ à 1 % en poids.

3. Agent de lavage et de nettoyage, renfermant un mélange tensioactif conforme à la revendication 1 ou 2, ledit agent étant exempt d'alkylphénols alcoylés.

4. Agent selon la revendication 3, dans lequel le mélange tensioactif est présent en combinaison avec des alkylamines éthoxylées dont la chaîne alkyle comporte 10 à 18 atomes de C.

5. Agent selon la revendication 4, dans lequel l'alkylamine alcoylée présente 2 à 3 groupes EO.