

⑨



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑩

Veröffentlichungsnummer:

**0 283 679
A2**

⑪

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑫

Anmeldenummer: 88101428.6

⑬

Int. Cl. 4: **C11D 3/33**

⑭

Anmeldetag: 02.02.88

⑮

Priorität: 27.03.87 DE 3710062

⑯

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.09.88 Patentblatt 88/39

⑰

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI NL SE

⑱

Anmelder: HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung / PB 15 - Postfach 13 20
D-4370 Marl 1(DE)

⑲

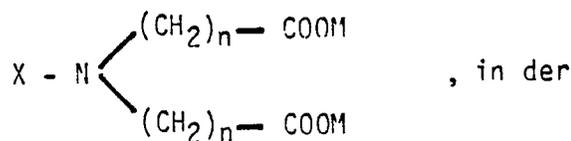
Erfinder: Kelkenberg, Helke, Dr.
August-Schmidt-Strasse 18
D-4390 Gladbeck(DE)
Erfinder: Ruback, Wulf, Dr.
Spiekeroog-Strasse 30
D-4350 Recklinghausen(DE)

⑳

Verwendung von Polyhydroxyalkylamin-N,N-dialkylcarbonsäuren bzw. deren Salzen als Gerüststoff in Wasch- und Reinigungsmitteln.

㉑

Die an sich als Gerüststoffe voll befriedigenden Phosphate sind wegen Umweltbelastung in Waschmittelrezepturen nicht mehr tragbar.
Es werden Verbindungen der Formel



X für einen Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 7 C-Atomen steht, der auch mit einem Mono-, Di- oder Oligosaccharid glykosidisch verknüpft sein kann, und n für 1 bis 3 steht, als Gerüststoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt.

Anwendung in Grob- und Feinwaschmitteln.

EP 0 283 679 A2

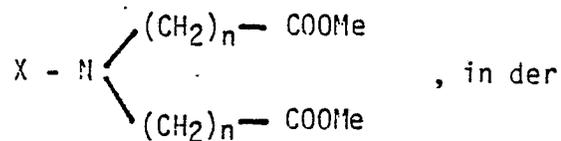
Verwendung von Polyhydroxyalkylamin-N,N-dialkylcarbonsäuren bzw. deren Salzen als Gerüststoff in Wasch- und Reinigungsmitteln

Das gute Wasch- und Reinigungsvermögen der modernen synthetischen Waschmittel wird bekanntlich in starkem Maße durch den hohen Gehalt an Natriumphosphat bestimmt. Wegen der Gefahr der Eutrophierung der Oberflächen-Gewässer sind die Phosphate jedoch in die Umweltdiskussion geraten, und es wird ein sukzessiver Austausch der Waschmittelphosphate durch andere weniger umweltbelastende Stoffe gefordert. Als Substitute sind vor allem Nitrilotriessigsäure, Citronensäure, Polycarbonsäuren und Glucosäure sowie polymere Säuren, wie z. B. Polyacrylsäure, Maleinsäure-Copolymerisate und Polymaleinsäure, bekannt geworden (vgl. Angew. Chemie 87, 115 (1975)).

Eine durchschlagende Entwicklung stellt der Einsatz von anorganischen wasserunlöslichen Aufbaustoffen vom Typ Zeolith A (vgl. DE-AS 24 12 837) dar, der bezüglich der ökologischen Unbedenklichkeit als optimal bezeichnet wird, jedoch keine ausreichende Unterstützung der Waschwirkung der Tenside zeigt und nur in Kombination mit einem obengenannten organischen Aufbaustoff als Phosphatsubstitut eingesetzt werden kann.

Es existiert somit bis heute noch kein Phosphatersatzstoff für den Einsatz in Waschmittelrezepturen, der umfassend die überragenden positiven Eigenschaften des Natriumtriphosphates als Gerüstsubstanz vereint.

Die daraus sich ergebende Aufgabenstellung wurde gelöst durch die Verwendung von Polyhydroxyalkylamin-N,N-dialkylcarbonsäuren bzw. deren Salzen der allgemeinen Formel I:



X für einen Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 7, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls mit einem Mono-, Di- oder Oligosaccharid glykosidisch verknüpft ist,

n für ganze Zahlen von 1 bis 3 und

M für Wasserstoff oder ein Alkalimetall steht,

als Gerüststoff für Wasch- und Reinigungsmittel.

M kann außer Wasserstoff auch Lithium, Natrium, Kalium oder Ammonium sein, vorzugsweise bedeutet es Natrium. n steht für 1, 2 oder 3, vorzugsweise für 1. X kann für folgende Polyhydroxyalkylreste stehen: 1-Desoxyerythrityl-, 1-Desoxiarabityl-, 1-Desoxixilyl-, 1-Desoxisorbityl-, 2-Desoxisorbit-2-yl-, 1-Desoximannityl-, 2-Desoximannit-2-yl-, 1-Desoxigelaktityl-, 1-Desoxi-4-glucosido-sorbityl-, 1-Desoxi-4-galaktosido-sorbityl-, 2-Desoxi-4-glucosido-sorbit-2-yl-, 2-Desoxi-4-glucosido-mannit-2-yl-, 1-Desoxi-4-maltoglucosido-sorbityl-, 1-Desoxi-4-oligoglucosido-sorbityl-, 1-Desoxi-4-polyglucosido-sorbityl-. Vorzugsweise steht X für einen 1-Desoxisorbitylrest.

Es kommen somit als erfindungsgemäß zu verwendende Gerüststoffe beispielsweise folgende Verbindungen infrage: Glucamindiacetat, Erythramindiacetat, Xylamindiacetat, Mannamindiacetat, Galaktamindiacetat, 2-Desoxi-sorbit-2-ylamindiacetat, 2-Desoxi-mannit-2-ylamindiacetat, 4-Glucosido-glucamindiacetat, 4-Galaktosido-glucamindiacetat, 2-Desoxi-4-glucosido-sorbit-2-ylamindiacetat, 2-Desoxi-4-glucosido-mannit-2-ylamindiacetat, 4-Maltoglucosido-glucamindiacetat, 4-Oligoglucosido-glucamindiacetat, 4-Polyglucosido-glucamindiacetat.

Die erfindungsgemäß als Gerüststoffe einzusetzenden Polyhydroxyalkylamin-N,N-dialkylcarbonsäuren bzw. deren Alkalisalze sollen in einer Menge von 2 bis 60, vorzugsweise 5 bis 25 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmischung des Wasch- und Reinigungsmittels, anwesend sein.

In dem Wasch- und Reinigungsmittel können z. B. folgende Tenside anwesend sein: anionische Tenside, wie beispielsweise Alkylarylsulfonate, insbesondere Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, sek.-Paraffinsulfonate, Sulfobernsteinsäurehalbester-salze, Fettalkoholethersulfate; nichtionische Tenside, wie z. B. Fettalkoholpolyglykolether, Alkylphenolpolyglykolether, Fettsäurepolyglykolester, Polypropylenoxid-Polyethylenoxid-Mischpolymere, etc.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind als solche bekannt, vgl. DE-AS 10 11 428, in der ein Verfahren zur Herstellung der betreffenden Verbindungen sowie deren Anwendung als Therapeutika beschrieben wird.

Ihre Herstellung ist demnach grundsätzlich durch Carboxyalkylierung der zugrundeliegenden Polyhydro-

41,0 % H₂O

Der pH-Wert der Endlösung beträgt 10,3.

Diese Lösung gilt als Testlösung für die folgenden anwendungstechnischen Prüfungen.

Als Vergleichssubstanz wird in allen Fällen Natriumtriphosphat (Na-TRIPURIT von Hoechst) gewählt.

5 Bei den Waschtests wird mit dem anionischen Tensid Alkylbenzolsulfonat (MARLON A von Hüls) kombiniert.

In einigen Fällen wird Zeolith (SASIL von Degussa) als Vergleichssubstanz hinzugezogen.

10 Calciumbindevermögen nach Hampshire

2 g der zu prüfenden Substanz werden in 90 ml H₂O gelöst und mit 10 ml einer 2prozentigen Sodalösung versetzt. Nach der Temperierung wird bei pH 10 unter ständigem Rühren mit einer 4-bis 15 5prozentigen Calciumacetat-Lösung bis zum Auftreten einer deutlichen und bleibenden Trübung titriert.

Hampshire-Test

20

Temperatur (°C)	Ca-Bindevermögen (mg CaCO ₃ /g Subst.)	
	Glucamindiacetat	Na-TRIPURIT
25	224	163
60	197	120
90	146	84

30

Waschvermögen in Kombination mit MARLON A Labor-Waschmaschine Linitest (Fa. Heraeus)

Prüfgewebe: standardangeschmutzte Baumwolle (von WFK, Krefeld)

Aufhellung, gemessen gegen Standardweiß (MgO) mittels UV-Spektrometer (Beckmann, DK 2A)

35 Wasserhärte: 13° dH

Waschtemperatur: 30 Minuten 90 °C

Flottenverhältnis: 1 : 70

Konzentration der Flotte: 1 g/l MARLON A + 2 g/l Gerüststoff

40

Aufhellung (%)

1. Waschgang 3. Waschgang

Glucamindiacetat	30,3	37,4
Na-TRIPURIT	32,7	37,4
45 SASIL	21,5	31,1
SASIL + 10 % Glucamindiacetat	23,9	35,1

50

55

Bestimmung der Inkrustierung

Nach dem 3. Waschgang wird das Gewebe in 2 Stunden bei 600 °C verascht.
Der Aschewert gilt als Maß für die Inkrustierung.

5

	Aschewert (Gewichtsprozent)
Blindversuch*	0,83 bis 0,85
10 Glucamindiacetat	0,57 bis 0,57
Na-TRIPURIT	0,26 bis 0,26
SASIL	0,88 bis 0,94
15 SASIL + 10 % Glucamindiacetat	0,82 bis 0,97

* zum Vergleich wird der Wert ohne Zusatz von Tensid und Gerüststoff
in Trinkwasser ermittelt.

20

Waschvermögen in Kombination mit n-Dodecylbenzolsulfonat (MARLON A) und Natriumsulfat

25

Konzentration der Waschflotte:
0,75 g/l MARLON A und
2 g/l Gerüststoff,
der in steigendem Maße durch Natriumsulfat ersetzt wird.

30

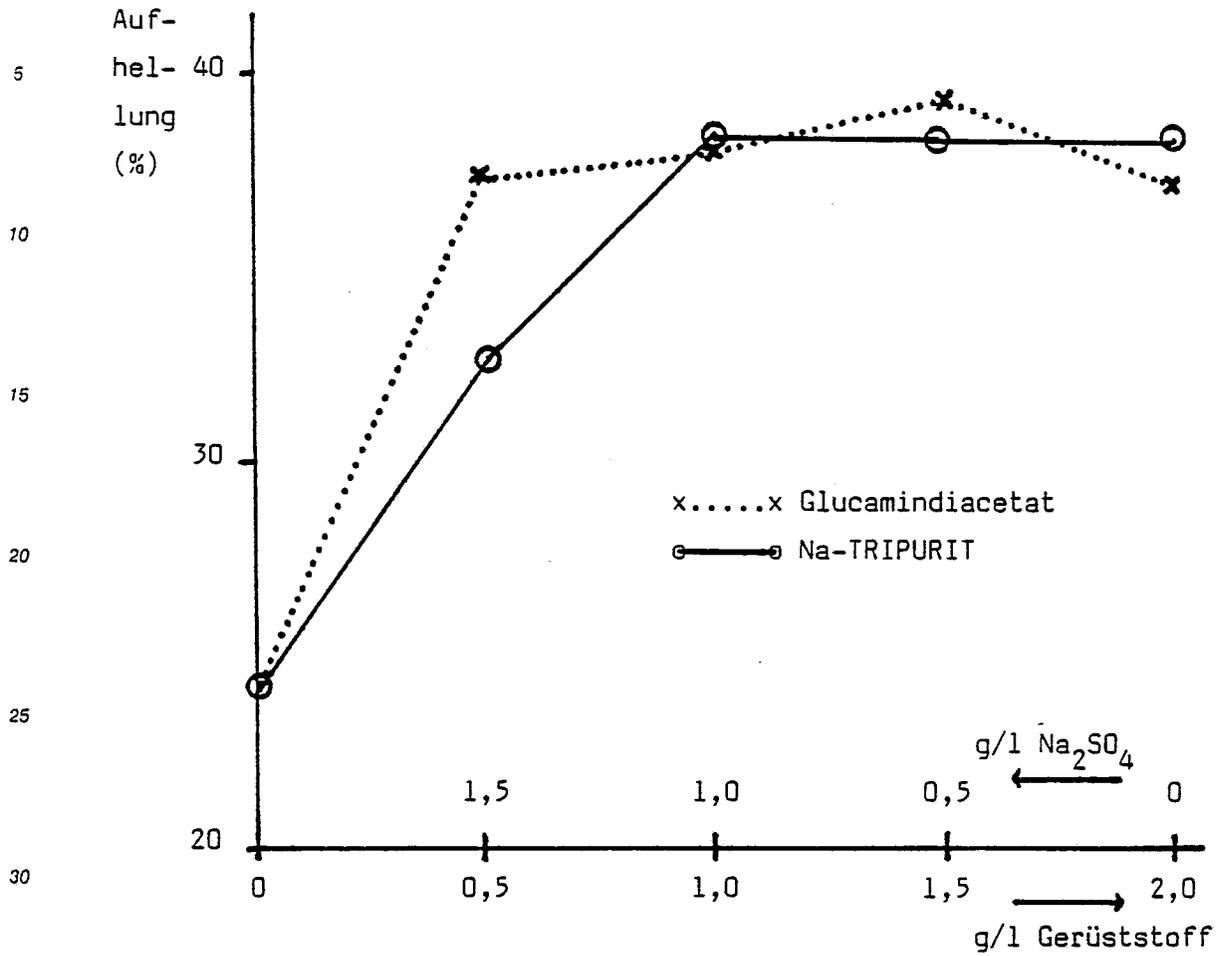
35

40

45

50

55



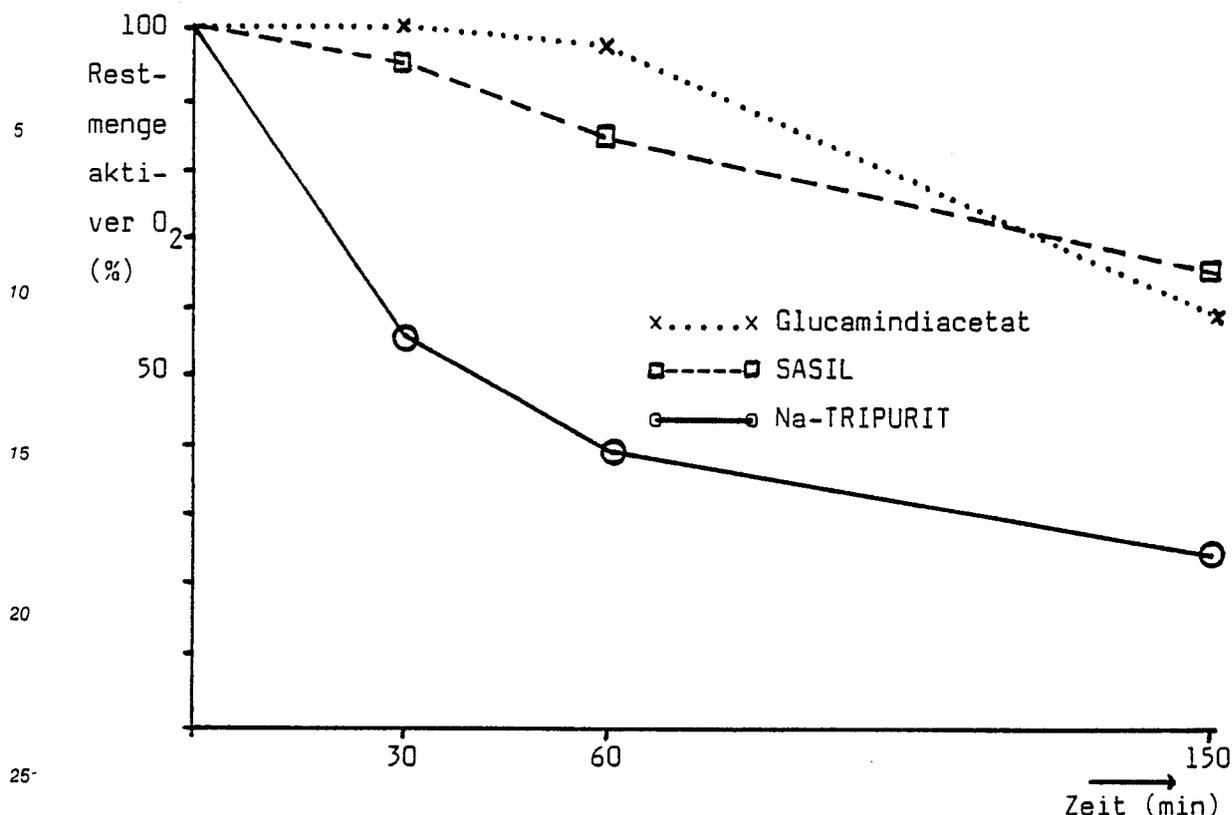
35 Perborat-Stabilität in Gegenwart von Fe (III) bei 60 °C Konzentration der Testlösung:
 0,77 g/l Gerüstsubstanz
 0,62 g/l Natriumperborat $\times 4\text{H}_2\text{O}$
 0,01 g/l Eisen-(III)-chlorid

40 Die Restmenge an aktivem Sauerstoff ist ein Maß für die Perboratstabilität.

45

50

55



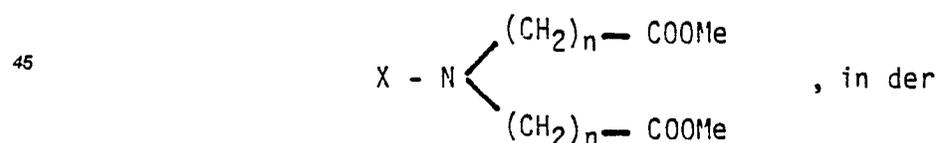
Wie die Ausführungen zeigen, sind die erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen dem ökologisch unbedenklichen Zeolith (SASIL) in den wichtigen Eigenschaften - wie Waschvermögen, Beeinflussung der Inkrustierung und der Perborat-Stabilität - deutlich überlegen.

Gegenüber dem in seinen Wirkungen als Gerüststoff unvergleichlich guten Triphosphat zeigt der erfindungsgemäß zu verwendende Verbindungstyp annähernd gleich gute Wirkungen (Inkrustierung, Waschvermögen) oder aber auch ein überlegenes Verhalten (Hampshire-Test, Perborat-Stabilität).

Da die erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungstypen keinerlei Eutrophierung bewirken, bedeutet ihr Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln eine echte und sehr überraschende Bereicherung der Technik.

Ansprüche

1. Verwendung von Polyhydroxyalkylamin-N,N-dialkylcarbonsäuren bzw. deren Salzen der allgemeinen Formel I:



X für einen Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls mit einem Mono-, Di- oder Oligosaccharid glykosidisch verknüpft ist,
 n für ganze Zahlen von 1 bis 3 und
 M für Wasserstoff, Ammonium oder ein Alkalimetall steht,
 als Gerüststoff für Wasch- und Reinigungsmittel.

2. Verwendung von Polyhydroxyalkylamin-N,N-dialkylcarbonsäuren bzw. deren Salzen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß n für 1 steht.

3. Verwendung von Polyhydroxyalkylamin-N,N-dialkylcarbonsäuren bzw. deren Salzen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß X einen 1-Desoxisorbitylrest darstellt.

5 4. Verwendung von Polyhydroxyalkylamin-N,N-dialkylcarbonsäuren bzw. deren Salzen nach einem der Ansprüche 1 bis 3 in einer Menge von 2 bis 60 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmischung des Wasch-und Reinigungsmittels.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55