

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 333 014  
A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 89104098.2

51

Int. Cl.4: **C11D 1/83 , C11D 3/43**

22

Anmeldetag: 08.03.89

30

Priorität: 16.03.88 DE 3808695

71

Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**  
**Postfach 1100 Henkelstrasse 67**  
**D-4000 Düsseldorf 1(DE)**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
20.09.89 Patentblatt 89/38

84

Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR IT LI NL**

72

Erfinder: **Schulz, Paul, Dr.**  
**Auf dem Scheidt 35**  
**D-5600 Wuppertal 1(DE)**  
Erfinder: **Schwadtke, Karl**  
**Taubenweg 25**  
**D-5090 Leverkusen 3(DE)**

54

**Flüssiges Waschmittel.**

57

Das flüssige Waschmittel auf Basis von nichtionischen und anionischen Tensiden sowie gegebenenfalls teilchenförmigen Gerüststoffen enthält eine nichtionische waschkraftverstärkende Komponente, die aus einer Kombination aus niederpolaren und mittel- bis hochpolaren organischen Flüssigkeiten besteht. Die niederpolaren Flüssigkeiten sind Kohlenwasserstoffe, während die mittel- bis hochpolaren Flüssigkeiten Ester, Ether, Ketone oder Alkohole sind. Die Waschmittel weisen ein einwandfreies Viskositätsverhalten, gute Mischbarkeit mit Wasser und gute Waschkraft auf.

**EP 0 333 014 A2**

### Flüssiges Waschmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft ein flüssiges Waschmittel auf der Basis von nichtionischen und anionischen Tensiden sowie teilchenförmigen Gerüststoffen mit Zusätzen, die insbesondere gegenüber öl- und fettartigen Verschmutzungen waschkraftverstärkend wirksam sind.

Der Einsatz nichtionischer Tenside in Waschmitteln dient vor allem der verbesserten Auswaschbarkeit 5 ölig- und fettiger Verschmutzungen. In rieselfähigen Waschmitteln ist aber die Menge der in der Regel flüssigen nichtionischen Tenside durch die Aufnahmefähigkeit der festen Waschmittelbestandteile an flüssigen Bestandteilen begrenzt. Meistens verschlechtert sich die Rieselfähigkeit der Waschmittel, wenn man eine an sich wünschenswerte Menge nichtionischer flüssiger Tenside verwenden möchte. Außerdem lassen sich die nichtionischen Tenside schlecht nach der in großem Umfang zur Waschmittelherstellung 10 verwendeten Heißsprüh-Methode verarbeiten. Waschmittel mit einem hohen Gehalt an nichtionischen Tensiden können dagegen problemlos als wasserfreie flüssige bis pastöse Waschmittel - im Rahmen dieser Erfindung als flüssige Waschmittel bezeichnet - hergestellt werden. "Wasserfrei" bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die Waschmittel lediglich insoweit Wasser enthalten, als die zu ihrer Herstellung verwendeten Rohstoffe selbst geringe Mengen Wasser enthalten, das heißt, Wasser wird den Waschmitteln 15 nicht als Rezepturbestandteil zugesetzt.

Aus der DE-A-36 21 536 ist ein flüssiges Waschmittel auf der Basis von nichtionischen Tensiden und teilchenförmigen Gerüststoffen bekannt, das eine Tensid-Flüssigkomponente aus nichtionischen und anionischen Tensiden sowie Polyethylenglykol mit einem Molgewicht von etwa 200 bis 600 enthält. Der Zusatz von Polyethylenglykol bewirkt eine Verbesserung des Viskositätsverhaltens und der Lösegeschwindigkeit 20 der Waschmittel nach der Lehre der DE-A-36 21 536. Zum Waschergebnis leistet das Polyethylenglykol aber praktisch keinen Beitrag. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung von flüssigen Waschmitteln mit einwandfreiem Viskositätsverhalten und hoher Lösegeschwindigkeit und verbesserter Waschkraft.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein wasserfreies flüssiges Waschmittel auf Basis von 25 nichtionischen und anionischen Tensiden sowie gegebenenfalls teilchenförmigen Gerüststoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es eine nichttensidische waschkraftverstärkende Komponente aus einer Kombination aus niederpolar- und mittel- bis hochpolaren organischen Flüssigkeiten enthält. Niederpolare organische Flüssigkeiten im Sinne der vorliegenden Erfindung sind aliphatische und/oder cycloaliphatische, insbesondere geradkettige oder verzweigte Paraffin-Kohlenwasserstoffe mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen oder 30 Gemische verschiedener Kohlenwasserstoffe. Wichtig für die Auswahl geeigneter Kohlenwasserstoffe im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist, daß sie bei Raumtemperatur eine flüssige bis höchstens wachsartige Konsistenz aufweisen. Ein weiteres wesentliches Merkmal für besonders geeignete niederpolare organische Flüssigkeiten ist der Flammpunkt der Flüssigkeit, der, gemessen nach DIN 51 758, +40 °C überschreiten muß. Ein ebenfalls wichtiges Merkmal für besonders geeignete niederpolare organische 35 Flüssigkeiten ist deren Stockpunkt, gemessen nach DIN 51 583, von höchstens +10 °C. Wenn auch niederpolare organische Flüssigkeiten von bei Raumtemperatur wachsartiger Konsistenz generell verwendbar sind, sind insbesondere bewegliche Flüssigkeiten mit einer Viskosität von weniger als 100, insbesondere von weniger als 50 mPas bei 20 °C geeignet. Entsprechende flüssige Paraffinöle enthalten in der Regel Verbindungen mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete mittel- bis hochpolare organische Flüssigkeiten sind 40 Verbindungen aus der Gruppe der Ester, Ether, Ketone oder Alkohole. Besonders geeignete Ester leiten sich von Phthalsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Sebacinsäure oder Trimellithsäure ab. Die Alkoholkomponente geeigneter Ester sind Mono- oder Polyalkohole mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen. Ein Beispiel für einen besonders geeigneten Ester ist Dibutylphthalat.

Flüssige Waschmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung mit besonders ausgewogenen Eigenschaften enthalten die niederpolare Komponente und die mittel- bis hochpolare Komponente im Gewichtsverhältnis von 5:1 bis 1:2 insbesondere im Gewichtsverhältnis von 1:1 in Mengen von 1 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Waschmittel. Vorzugsweise beträgt der Gehalt dieser waschkraftverstärkenden Komponente 5 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Waschmittel. Ein Waschmittel mit 45 besonders ausgewogenen Eigenschaften hinsichtlich seiner Waschleistung, seines Viskositätsverhaltens und seiner Auflösungseigenschaften enthält als nichttensidische waschkraftverstärkende Komponente Paraffinöl mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen und Dibutylphthalat vorzugsweise in einer Menge von 8 bis 12 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Waschmittel, insbesondere in einer Menge von 10 Gewichtsprozent, wobei das Gewichtsverhältnis der niederpolar- zur mittel- bis hochpolaren organischen Flüssigkeit im Bereich von 2:1 bis 1:2, insbesondere bei 1:1 liegt. 50

Erfindungsgemäße Waschmittel haben im Vergleich zu Waschmitteln des Standes der Technik, die anstelle der nichttensidischen waschkraftverstärkenden Komponente gemäß der vorliegenden Erfindung Polyethylenglykol enthalten, eine deutlich bessere Waschleistung an fettspezifischen Kosmetik-Anschmutzungen. Außerdem wird für den Fall, daß die erfindungsgemäßen Waschmittel eine Bleichkomponente beziehungsweise Enzyme enthalten, auch bleichbare und eiweißhaltige Anschmutzungen einwandfrei beseitigt. Das Schaumverhalten der erfindungsgemäßen Waschmittel in Haushaltswaschmaschinen ist nicht zu beanstanden.

Die gewünschtenfalls in den erfindungsgemäßen Waschmitteln enthaltenen teilchenförmigen Gerüststoffe sind organische und anorganische Substanzen, vorzugsweise alkalisch reagierende Salze, insbesondere Alkalisalze, die nicht nur Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden vermögen, sondern möglichst auch mit den Tensiden eine synergistische Steigerung der Waschkraft bewirken und ein Schmutztragevermögen besitzen. Von den anorganischen Salzen sind die wasserlöslichen Alkalimeta- oder Alkalipolyphosphate, insbesondere das Pentanatriumtriphosphat, immer noch von besonderer Bedeutung. Neben diesen Phosphaten können organische Komplexbildner für Calciumionen und Schwermetallionen vorhanden sein. Dazu gehören Verbindungen vom Typ der Aminopolycarbonsäuren, wie z.B. Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure sowie höhere Homologe. Geeignete phosphorhaltige organische Komplexbildner sind die wasserlöslichen Salze der Alkanpolyphosphonsäuren, Amino- und Hydroxyalkanpolyphosphonsäuren und Phosphonopolycarbonsäuren, wie z. B. die Verbindungen Methandiphosphonsäure, Dimethylaminomethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotrimethylentriphosphonsäure, Ethylendiamintetramethylentetraphosphonsäure, Diethylentriaminpentamethylenpentaphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure.

Unter den organischen Gerüstsubstanzen sind die N- und P-freien, mit Calciumionen Komplexsalze bildenden Polycarbonsäuren, wozu auch Carboxylgruppen enthaltende Polymerisate zählen, von besonderer Bedeutung. Geeignet sind niedermolekulare Verbindungen, wie z.B. Citronensäure, 2,2'-Oxydibernsteinsäure oder Carboxymethoxybernsteinsäure. Geeignete polymere Polycarbonsäuren haben ein Molgewicht von 350 bis etwa 1 500 000 in Form der wasserlöslichen Salze. Besonders bevorzugte polymere Polycarboxylate haben ein Molgewicht im Bereich von 500 bis 175 000, und insbesondere im Bereich von 10 000 bis 100 000. Dazu gehören Verbindungen wie z.B. Polyacrylsäure, Poly-alphahydroxyacrylsäure, Polymaleinsäure sowie die Copolymerisate der entsprechenden monomeren Carbonsäuren untereinander oder mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen, wie z.B. Vinylmethylether. Weiterhin brauchbar sind auch die wasserlöslichen Salze der Polyglyoxylsäure.

Als in Wasser unlösliche anorganische Gerüstsubstanzen eignen sich die in der deutschen Patentanmeldung DE 24 12 837 als Phosphatsubstitute für Wasch- und Reinigungsmitteln näher beschriebenen feinteiligen synthetischen, gebundenes Wasser enthaltenden Natriumalumosilikate von Zeolith-A-Typ. Die kationenaustauschenden Natriumalumosilikate kommen in der üblichen hydratisierten, fein kristallinen Form zum Einsatz, d. h. sie weisen praktisch keine Teilchen größer als 30 micron auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe von weniger als 10 micron. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der DE 24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g. Brauchbar ist insbesondere der Zeolith NaA, ferner auch der Zeolith NaX und Mischungen aus Zeolith NaA und NaX.

Geeignete anorganische, nichtkomplexbildende Salze sind die -auch als "Waschalkalien" bezeichneten - Bicarbonate, Carbonate, Borate, Sulfate oder Silikate der Alkalien; von den Alkalisilikaten sind vor allem die Natriumsilikate 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 werden, sind die Salze der nicht kapillaraktiven, 2 bis 9 C-Atome enthaltenden Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Sulfocarbonsäuren, beispielsweise die Alkalisalze der Alkan-, Benzol-, Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonsäuren, der Sulfobenzoessäuren, Sulfophthalsäure, Sulfoessigsäure, Sulfobernsteinsäure sowie die Salze der Essigsäure oder Milchsäure. Als Lösungsvermittler sind auch Acetamid und Harnstoff geeignet.

Weitere, gewünschtenfalls in den erfindungsgemäßen Waschmitteln enthaltene Bestandteile sind Vergrauungsverhüter. Geeignete Vergrauungsverhüter sind Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulosen und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Methyl-Carboxymethylcellulose. Geeignet sind ferner Gemische verschiedener Celluloseether, insbesondere Gemische aus Carboxymethylcellulose und Methylcellulose. Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie bacillus substilis, bacillus licheniformis und streptomyces griseus gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Um die Enzyme gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen, sind diese in der Regel in Hüllsubstanzen eingebettet.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Waschmittel auch bleichend wirkende Bestandteile enthalten. Als Bleichkomponente kommen die üblicherweise in Wasch- und Bleichmittel verwendeten Perhydrate und Perverbindungen in Frage. Zu den Perhydraten zählt bevorzugt Natriumperborat, das als Monohydrat oder insbesondere als Tetrahydrat eingesetzt wird. Ferner kommen die Perhydrate des Natriumcarbonats (Natriumpercarbonat), des Natriumpyrophosphats (Perpyrophosphat), des Natriumsilikats (Persilikat) sowie des Harnstoffes in Betracht. Diese Perhydrate kommen bevorzugt zusammen mit Bleichaktivatoren zum Einsatz. Bevorzugt kommt Natriumperborat-tetrahydrat und Natriumperborat-monohydrat in Verbindung mit Bleichaktivatoren als Bleichkomponente in Frage. Zu den Bleichaktivatoren zählen insbesondere N-Acylverbindungen und O-Acylverbindungen. Beispiele für geeignete N-Acylverbindungen sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, wie Tetraacetylmethylendiamin, Tetraacetylethylendiamin und deren höhere Homologen, sowie acylierte Glykolurile, wie Tetraacetylglykoluril. Weitere Beispiele sind Na-Cyanamid, N-Alkyl-N-sulfonylcarbonamide, N-Acylhydantoine, N-acylierte cyclische Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide, Cyanurate und Imidazoline. Als O-Acylverbindungen kommen neben Carbonsäureanhydriden, wie Phthalsäureanhydrid und Estern, wie Na-(iso)-nonanoylphenolsulfonat, insbesondere acylierte Zucker, wie Glucosepentaacetat in Frage. Bevorzugte Bleichaktivatoren sind Tetraacetylethylendiamin und Glucosepentaacetat. Auch die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung von Wechselwirkungen mit Perverbindungen oder anderen Substanzen, z.B. mit Enzymen, mit Hüllsubstanzen überzogen sein. In Form von Granulaten oder mit Hüllsubstanzen überzogenen Granulaten eingesetzte derartige Waschmittelbestandteile führen zu Produkten mit besonders wertvollen Eigenschaften. Durch die besondere Zusammensetzung der Waschmittel und durch die Anwesenheit von teilchenförmigen Bestandteilen mit zwei verschiedenen Teilchengrößen-Bereichen, erhält man Waschmittel mit besonders hoher Viskositätsstabilität und Sedimentationsstabilität. Die erfindungsgemäßen Mittel mit einer Viskosität im Bereich von 1000 bis 1 000 000 mPas, gemessen mit einem Brookfield-RVT-Viskosimeter unter Verwendung von Spindel 6 bei 1 bis 10 Umdrehungen pro Minute und 20 °C, sind besonders bevorzugte Waschmittel. Im Bereich von etwa 1000 bis 10 000 mPas sind die Waschmittel gießfähig und können somit vorteilhafterweise beispielsweise in Flaschen abgefüllt werden, aus denen man sie bei Gebrauch ausgießt.

Für Waschmittel mit einer Viskosität oberhalb etwa 10 000 mPas erhält man einen besonderen Handhabungsvorteil, wenn man die Waschmittel in Beuteln aus einer wasserlöslichen Folie portionsweise abpackt. Als Anbietungsform besonders bevorzugt sind Waschmittel, die in Beuteln aus Folie auf Basis von Polyvinylalkohol enthalten sind. Für die Handhabung in Haushaltswaschmitteln ist es ein besonderer Vorteil, wenn die Beutel soviel der erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten, daß sie zum Waschen der Wäschemenge einer Waschmaschinenfüllung ausreichen. Geeignete Folien sind beispielsweise Polyvinylalkoholfolien mit einer Foliendicke von 10 bis 100, z.B. 65 Mikron, die durch Heiß- oder Naßversiegelung zu geschlossenen, das Waschmittel enthaltenden Beuteln geformt werden. Ein weiterer vorteilhafter Verpackungstyp für hochviskose bis gelartige oder pastöse Waschmittel, die nicht mehr gießfähig sind, sind "zwangsfördernde" Behälter, zum Beispiel Tuben, Kolbendosierer oder Faltenbalgbehälter.

### Beispiele

In einer automatischen Haushaltswaschmaschine (Miele, Typ W 716) wurden zusammen mit 3,5 kg normal verschmutzter Haushaltswäsche Textilstücke mit Testanschmutzungen im 60 °C - Einlaugenverfahren gewaschen. Eingesetzt wurden 150 g Waschmittel. Die Waschleistung der wie folgt zusammengesetzten Waschmittel wurde durch Messung der Remission der Testgewebe bei 460 nm ermittelt. Die Entfernung von Kosmetik-Anschmutzungen (Lippenstift, Make-up, Wimperntusche) wurde visuell beurteilt. Dabei bedeuten die Note 6 = Verschmutzung im Originalzustand, die Note 1 = Verschmutzung wurde vollständig entfernt.

Die Waschmittel hatten die folgende Zusammensetzung (in Gewichtsprozent):

50

55

Tabelle 1

	Erfindung	Stand der Technik
5	Na-Alkylbenzolsulfonat	12,0
	Fettalkohol-Ethoxylat	12,6
10	Tripolyphosphat	30,15
	Wasserglas	5,0
	Methyl-/Carboxylmethylcellulose	0,5
	optische Aufheller	0,3
15	Paraffinöl	-
	Dibutylphthalat	-
	Polydiol 300	10
20	Siliconentschäumer	0,3
	Alkalase 2,0 T	0,8
	Perborattetrahydrat	25,0
25	Seife	2,9
	Farbstoff	0,15
	Duftstoff	0,3

30 Die Waschleistung (% Remission) betrug:

Tabelle 2

	Erfindung	Stand der Technik
35	Anschmutzung	
	Hautfett/Pigment	66,0
	Bleichbare Anschmutzung	57,9
40	Eiweiß-Anschmutzung	76,9

Die Waschleistung (Visuelle Beurteilung) betrug:

Tabelle 3

	Erfindung	Stand der Technik
45	Anschmutzung	
50	Kosmetik-Anschmutzung	2,5

## Ansprüche

- 55 1. Flüssiges wasserfreies Waschmittel auf Basis von nichtionischen und anionischen Tensiden und gegebenenfalls teilchenförmigen Gerüststoffen dadurch gekennzeichnet, daß es eine nichtionische waschkraftverstärkende Komponente aus einer Kombination aus niedropolaren und mittel- bis hochpolaren organischen Flüssigkeiten enthält.

2. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als niedere polare organische Flüssigkeit aliphatische und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe enthält.

3. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die niedere polare organische Flüssigkeit einen Flammpunkt von mehr als +40 °C hat.

5 4. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die niedere polare organische Flüssigkeit einen Stockpunkt von höchstens +10 °C hat.

5. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die niedere polare organische Flüssigkeit eine Viskosität von weniger als 100, insbesondere von weniger als 50 mPas bei 20 °C hat.

10 6. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die mittel- bis hochpolare organische Flüssigkeit eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Ester, Ether, Ketone oder Alkohole ist.

7. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die mittel- bis hochpolare organische Flüssigkeit ein Ester der Phthalsäure, der Adipinsäure, der Fumarsäure, der Sebacinsäure oder der Trimellithsäure, vorzugsweise Dibutylphthalat ist.

15 8. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhalten von niedere polarer zu mittel- bis hochpolarer organischer Flüssigkeit 5:1 bis 1:2, vorzugsweise 1:1 beträgt.

9. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es eine nichttensidische waschkraftverstärkende Komponente in Mengen von 1 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Waschmittel, vorzugsweise aber 5 bis 15 Gewichtsprozent enthält.

20 10. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es als nichttensidische, waschkraftverstärkende Komponente Paraffinöl und Dibutylphthalat, vorzugsweise in einer Menge von 8 bis 12 Gewichtsprozent, insbesondere 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise im Gewichtsverhalten 2:1 bis 1:2, insbesondere 1:1 enthält.

25

30

35

40

45

50

55