

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

0 364 739
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 89117104.3

51

Int. Cl.⁵: **C11D 1/44** , **C11D 1/40** ,
C11D 3/395

22

Anmeldetag: 15.09.89

30

Priorität: 24.09.88 DE 3832589

71

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

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.04.90 Patentblatt 90/17

72

Erfinder: **Bunte, Reinhard, Dr.**
Sulzbachstrasse 69
D-4000 Düsseldorf 12(DE)
Erfinder: **Sandkühler, Peter, Dr.**
Am Jägersteig 8
D-4010 Hilden(DE)
Erfinder: **Gruber, Bert, Dr.**
Albert-Schlangen-Strasse 28
D-5012 Bedburg(DE)
Erfinder: **Grundt, Elke**
Feldstrasse 10 a
D-4010 Hilden(DE)
Erfinder: **Beuer, Bernd**
Grazer Strasse 43
D-4019 Monheim 2(DE)

84

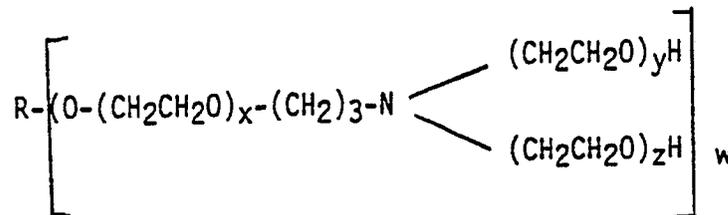
Benannte Vertragsstaaten:
ES

54

Waschmittel für niedrige Temperaturen.

57

Die neuen Waschmittel enthalten ein Alkoxypropylamin der Formel III



EP 0 364 739 A2

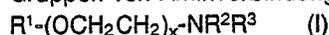
vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% neben anionischen oder nichtionischen Tensiden und anderen üblichen Waschmittelinhaltsstoffen. Durch den Zusatz des Amins wird die Waschkraft gegenüber problematischen Anschmutzungen vor allem bei niedrigen Temperaturen verbessert.

Waschmittel für niedrige Temperaturen

Durch die zunehmende Beliebtheit von pflegeleichten Textilien aus Synthefasern, aber auch durch die ständig steigenden Energiekosten verbunden mit dem wachsenden Umweltbewußtsein der Verbraucher von Waschmitteln, ist die früher übliche Kochwäsche mehr und mehr durch das Waschen bei 60 °C verdrängt worden. Bei vielen Waschmitteln des Marktes wird auch die Verwendbarkeit zur Textilwäsche bei 40 °C oder 30 °C bzw. bei Raumtemperatur ausgelobt. Um bei derartig niederen Temperaturen ein zufriedenstellendes und der Kochwäsche vergleichbares Waschergebnis zu erzielen, werden an die Zusammensetzung der Niedrig-Temperatur-Waschmittel besonders hohe Anforderungen gestellt. Während man zur besseren Entfernung von bleichbaren Anschmutzungen aus den Textilien dem üblichen Kochwaschmittel mit Perborat oder Percarbonat, bzw. der damit zubereiteten Waschflotte, einen Kaltbleichaktivator zusetzte, war es zur Verbesserung der Auswaschbarkeit von Fett- und Pigmentanschmutzungen bei Temperaturen um 60 °C und darunter nötig, die Waschkraft der bisher verwendeten Tenside durch bestimmte Zusätze zu verstärkern.

In der Literatur sind für diesen Zweck zahlreiche Verbindungen und Verbindungsgruppen vorgeschlagen worden, darunter auch verschiedene langkettige aliphatische Amine. Eine der jüngsten Entwicklungen auf dem Gebiet der waschkraftverstärkenden Zusätze beschreibt die internationale Patentanmeldung WO 86/7603, in der auch die ältere Literatur zum Stand der Technik umfassend abgehandelt wird.

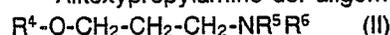
Gegenstand der WO 86/7603 sind Waschmittel, die neben mindestens einem synthetischen anionischen und/oder nichtionischen Tensid eine aliphatische Aminverbindung enthalten, wobei diese Aminverbindung so ausgewählt ist, daß deren pK_b -Wert mindestens gleich 14, verringert um den Ausgangs-pH-Wert einer 1 %igen wäßrigen Lösung des Waschmittels, beträgt. Namentlich erwähnt und bevorzugt werden vier Gruppen von Aminverbindungen, deren erste folgende allgemeine Formel aufweist:



R^1 , R^2 und R^3 können in weiten Grenzen variiert werden. Als weitere Gruppen geeigneter Aminverbindungen sind bestimmte Amidoamine, Glucaminderivate und Morpholinderivate genannt. Obwohl der allgemeine Anspruch der WO 86/7603 weit mehr als nur diese aminischen Verbindungen in den Waschmitteln zulassen würde, enthält die Offenbarung dieser Anmeldung keinen Hinweis auf geeignete Verbindungen außerhalb der oben genannten vier Gruppen.

Mit den Waschmitteln der WO 86/7603 sind bereits beachtliche Wascherfolge auch bei niedrigen Waschttemperaturen zu verzeichnen, doch wird auch mit diesen Mitteln der Standard der Heißwäsche oder gar der früher üblichen Kochwäsche nicht erreicht. Es bestand daher auch weiterhin der Wunsch nach Waschmittelzusätzen, die die Waschkraft bei niedrigen Temperaturen in noch stärkerem Maße anzuheben vermochten, ohne die Herstellung und die Qualität der Waschmittel ansonsten zu beeinträchtigen.

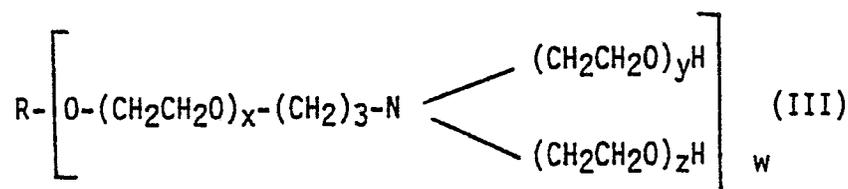
Alkoxypropylamine der allgemeinen Formel



sind in der Literatur bisher nur als Netzmittel, Schauminhibitoren und als Spinnereihilfsmittel bekannt geworden (US 3 428 683, US 3 456 012). Sie fallen nicht unter die in der WO 86/7603 näher genannten aminischen Verbindungen.

Überraschenderweise wurde jetzt gefunden, daß sich mit Alkoxypropylaminen der Formel (II) und ähnlichen Verbindungen das Problem der zu geringen Waschkraft bei niedrigen Temperaturen weitaus besser als bisher lösen läßt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Textilwaschmittel, die mindestens ein Tensid aus der Gruppe der anionischen Tenside und der nichtionischen Tenside sowie gegebenenfalls weitere in Waschmitteln übliche Wirkstoffe enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie als waschkraft-verstärkenden Zusatz wenigstens ein Alkoxypropylamin enthalten, das Formel (III) entspricht:



In dieser Formel bedeuten w entweder 1 oder 2, R im Falle von w = 1 eine n-Alkyl- oder n-

Alkenylgruppe mit 8 - 22 C-Atomen und im Falle von $w = 2$ eine alpha, omega-Alkylengruppe mit 2 bis 6 Methyleinheiten, x eine Zahl von 0 bis 20, y und z unabhängig voneinander jeweils eine Zahl von 0 bis 3, wobei $y + z$ nicht über 3 liegen soll.

Durch den Zusatz dieser Alkoxypropylamine gelingt es, die Waschkraft tensidhaltiger Waschmittel bei niedrigen Temperaturen in ganz beträchtlichem Maße zu steigern. Die neuen Mittel übertreffen dabei die für diese Zwecke im Stand der Technik bekannten Mittel und zeichnen sich vor allem durch ein besonders hohes Reinigungsvermögen gerade gegenüber solchen Anschmutzungen aus, die, wie Kosmetika und Mineralöl, bei niedrigen Temperaturen außergewöhnlich schlecht zu entfernen sind.

Die Gründe für die hervorragende Wirksamkeit der neuen Waschmittel sind bisher noch nicht im einzelnen bekannt. Es wird aber vermutet, daß das Strukturelement der Oxypropylamingruppe in den jetzt verwendeten Aminen von wesentlicher Bedeutung ist und einen für das vorzügliche Zusammenwirken der Amine mit den Tensiden entscheidenden Beitrag liefert.

Die erfindungsgemäß verwendeten Alkoxypropylamine der Formel III lassen sich leicht auf an sich bekannten Wegen aus gut zugänglichen Ausgangsmaterialien herstellen. Ein üblicher Weg zu ihrer Herstellung ist die Umsetzung eines Alkohols $R(-O-(CH_2CH_2O)_x-H)_w$ mit w Mol Acrylnitril, Hydrierung des entstehenden Mono- oder Dinitrils zum entsprechenden primären Mono- oder Diamin und gegebenenfalls Umsetzung dieses Amins mit $y + z$ Mol Ethylenoxid. Der Ausgangsalkohol läßt sich beispielsweise aus langkettigen primären Alkanolen oder alpha, omega-Alkandiolen und x Mol bzw. $2x$ Mol Ethylenoxid herstellen. Aus diesem Entstehungsweg wird deutlich, daß es sich bei den Größen x , y und z in der Regel um Mittelwerte ganzer Zahlen handelt. Auch die Gruppe R stellt, vor allem im bevorzugten Falle von $w = 1$ und $R = n$ -Alkyl, meist ein Gemisch mehrerer Kettenlängen dar, da die zugrunde liegenden, gegebenenfalls ungesättigten Alkohole meist aus natürlichen Fetten gewonnen werden. Auch die Angabe zur Länge von R sind also gegebenenfalls als Mittelwerte zu verstehen.

Bevorzugt werden im Rahmen dieser Erfindung Alkoxypropylamine der Formel III, bei denen w den Wert 1 hat. Ebenfalls bevorzugt sind für R eine Alkyl-Kettenlänge von 12 bis 18, insbesondere 12 bis 14 C-Atomen und eine Alkylkettenlänge von 2 bis 6 Methylengruppen. x hat vorzugsweise Werte von 0 bis 11, insbesondere zwischen 2 und 5. y und z weisen jeweils vorzugsweise Werte von 0 bis 2 auf und liegen in der Summe besonders bevorzugt bei 1.

Typische Vertreter der erfindungsgemäßen Alkoxypropylamine sind Octyl-tetraethoxypropyl-N-hydroxyethylamin ($w = 1$, $R = C_8$, $x = 4$, $y = 0$, $z = 1$), Kokosalkyl-oxypropyl-N, N-bis-(hydroxyethyl)-amin ($w = 1$, $R = C_{12/18}$, $x = 0$, $y = 1$, $z = 1$) Talgalkyl-pentaethoxypropyl-N-hydroxyethylamin ($w = 1$, $R = C_{16/18}$, $x = 5$, $y = 0$, $z = 1$) Ölsäurealkyl-diethoxypropyl-N- bis -(hydroxyethyl)-amin ($w = 1$, $R = C_{18}$ ungesättigt, $x = 2,2$, $y = 1$, $z = 1$) und 1,4-Butylen- bis (oxypropyl-N-hydroxyethylamin) ($w = 2$, $R = C_4$, $x = 0$, $y = 0$, $z = 1$).

In dem erfindungsgemäßen Waschmittel liegt die Tensidkombination aus wenigstens einem Tensid aus der Gruppe der anionischen und nichtionischen Tenside und dem Alkoxypropylamin der Formel III vorzugsweise in einem solchen Mengenverhältnis vor, daß Tensid bzw. Tensidmischung und Alkoxypropylamin der Formel III mengenmäßig im Verhältnis von 50 : 1 bis 1 : 1 und insbesondere im Verhältnis 10 : 1 bis 2 : 1 liegen. Bezogen auf das gesamte Waschmittel ist das Alkoxypropylamin der Formel III vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-% vorhanden. Bevorzugte Waschmittel enthalten die Kombination aus Tensid bzw. Tensidgemisch und dem Alkoxypropylamin der Formel III in Mengen von 2 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, wiederum bezogen auf die gesamte Waschmittel-Rezeptur. Bemerkenswert ist die Feststellung, daß die waschkraftverstärkende Wirkung der Alkoxypropylamin der Formel III sowohl mit den anionischen Tensiden als auch mit den nichtionischen Tensiden auftritt.

Im übrigen bestehen 98 bis 35 Gew.-%, insbesondere 95 bis 60 Gew.-% des Alkoxypropylamin enthaltenden Waschmittels vorzugsweise aus wenigstens einer weiteren waschend und reinigend wirkenden Substanz aus der Gruppe der anorganischen und/oder organischen Gerüstsubstanzen (Builders), Schaumhibitoren, Schmutzträger, optischen Aufheller, Enzyme, Farb- und Duftstoffe sowie Wasser und/oder andere flüssige Träger. Bleichende Waschmittel enthalten einen Zusatz aus Peroxyverbindung, Stabilisator und gegebenenfalls einem Aktivator für die Peroxyverbindungen, insgesamt in Mengen von 10 bis 40 Gew.-%, insbesondere 15 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Waschmittel.

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Waschmittel folgendermaßen zusammengesetzt:

- 3 - 60 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside
- 0,1 - 10 Gew.-% Alkoxypropylamin der Formel III
- 5 - 80 Gew.-% wasserlösliche und/oder unlösliche anorganische und/oder wasserlösliche organische Buildersalze
- 0 - 40 Gew. anorganische, in wäßrigen Systemen H_2O_2 abgebende Peroxyverbindungen, vorzugsweise

Perborat,

Rest sonstige in Waschmitteln übliche Bestandteile.

Typische erfindungsgemäße, Alkoxypropylamin enthaltende pulverförmige Waschmittel entsprechen der folgenden Rahmenrezeptur:

- 5 5 - 50, vorzugsweise 5 - 25 Gew.-% wenigstens eines Tensids aus der Gruppe der Sulfonat- und Sulfattenside und der nichtionischen Tenside vom Typ der mit hydrophilen stickstofffreien Gruppen substituierten Alkanole oder Alkenole,
 0,3 - 5, vorzugsweise 0,5 - 2,5 Gew.-% an Alkoxypropylamin der Formel III, wobei die Tenside und die Alkoxypropylamine vorzugsweise im Verhältnis 10 : 1 bis 2 : 1 vorliegen,
 10 0 - 8, vorzugsweise 0,3 bis 5 Gew.-% eines Schauminhibitors aus der Gruppe der Alkaliseifen mit im wesentlichen C₁₂-C₂₂-Fettsäureestern und der nichttensidischen Schauminhibitoren.
 50 - 94,7, vorzugsweise 55 bis 90 Gew.-% pulverförmige organische und anorganische Gerüstsubstanzen, gegebenenfalls einschließlich einer Bleichkomponente, und
 0 - 10, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% übliche Zusätze für Waschmittel aus der Gruppe der optischen
 15 Aufheller, Enzyme, Schmutzträger, Korrosionsinhibitoren, Textilweichmacher, antimikrobiellen Wirkstoffe, Farb- und Duftstoffe.

Typische erfindungsgemäße, Alkoxypropylamine enthaltende Flüssigwaschmittel unterscheiden sich von den pulverförmigen Rezepturen durch einen erhöhten Tensid- und einen verringerten Gerüstsubstanzen-Anteil und enthalten meist keine Bleichkomponente. Derartige Waschmittel entsprechen der folgenden

- 20 Rahmenrezeptur:
 10 - 60, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% wenigstens eines Tensids aus der Gruppe der Sulfonat- und Sulfattenside, der nichtionischen Tenside vom Typ der mit hydrophilen stickstofffreien Gruppen substituierten Alkanole oder Alkenole und der C₁₂-C₁₈-Seifen mit überwiegendem Anteil an Seifen der Kettenlängen C₁₂/C₁₄, vorzugsweise ein Gemisch der synthetischen anionischen, nichtionischen und Seifen-Tenside,
 25 0,5 - 8, vorzugsweise 0,8 bis 6 Gew.-% an Alkoxypropylamin der Formel III, wobei die Tenside und die Alkoxypropylamine vorzugsweise im Verhältnis 20 : 1 bis 5 : 1 vorliegen,
 0 - 20, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% organische und/oder anorganische Gerüstsubstanzen,
 10 - 89,5, vorzugsweise 15 bis 60 Gew.-% flüssige Trägerstoffe aus der Gruppe der wasserlöslichen niederen Alkohole, Diöle und Etheralkohole und des Wassers, und
 30 0 - 10, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% der üblichen, oben bereits für pulverförmige Waschmittel genannten Zusätze.

Durch geeignete Wahl der Komponenten kann dabei die Viskosität in weiten Grenzen variiert werden, so daß bei Wassergehalten bis etwa 75 % neben flüssigen auch pastöse Mittel auf dieser Basis erhältlich sind.

- 35 Bei anderen erfindungsgemäßen Alkoxypropylamin enthaltenden pastenförmigen Waschmitteln besteht der Flüssigkeitsanteil weitgehend, vorzugsweise praktisch ausschließlich aus nichtionischen Tensiden, so daß gegenüber den Flüssigwaschmitteln der Anteil an flüssigen Trägerstoffen deutlich vermindert ist. Bevorzugte pastenförmige Rezepturen kommen ohne flüssige Trägerstoffe, die ja selbst keinen Beitrag zum
 40 Waschvermögen leisten, aus, insbesondere enthalten diese Rezepturen praktisch kein freies Wasser, worunter man Wassermengen unterhalb 2 Gew.-%, die nicht in irgendeiner Form als Hydratwasser an die Einzelkomponenten gebunden sind, versteht. Eine entsprechende Rahmenrezeptur für Pastenwaschmittel hat die folgende Zusammensetzung
 30 - 60, vorzugsweise 35 bis 55 Gew.-% ganz oder überwiegend als solche in flüssiger Form vorliegende Tenside, insbesondere nichtionische Tenside vom Typ der mit hydrophilen stickstofffreien Gruppen substituierten Alkanole oder Alkenole,
 45 1 - 10, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% an Alkoxypropylamin der Formel III, wobei die Tenside und die Alkoxypropylamine vorzugsweise im Verhältnis 20 : 1 bis 5 : 1 vorliegen,
 0 - 8, vorzugsweise 0,2 bis 6 Gew.-% eines Schauminhibitors aus der Gruppe der Seifen, insbesondere der Kaliseifen und insbesondere der C₁₂-C₁₈-Kaliseifen, und der nichttensidischen Schauminhibitoren,
 50 10 - 69, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% organische und/oder anorganische Gerüstsubstanzen, gegebenenfalls einschließlich einer Bleichkomponente, und
 0 - 10, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% der üblichen bereits für die anderen Rahmenrezepturen genannten Waschmittelzusätze.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft ein pulverförmiges Waschmittel für
 55 niedere Waschttemperaturen, das vorzugsweise eine Bleichkomponente aus Peroxyverbindung, Kaltbleichaktivator und Stabilisator enthält und das zusammen mit einer phosphatarmen oder phosphatfreien Builder-Komponente eine spezielle Tensidkombination besitzt. Der Einsatz dieses Waschmittels führt bei niederen Waschttemperaturen auch gegenüber hartnäckigen Fett- und Fett/Pigment-Anschmutzungen auf den ge-

bräuchlichen Textilgeweben, also auf Baumwolle, Polyester und Mischgewebe, zu hervorragenden Reinigungsleistungen. Diese spezielle Tensidkombination ist aufgebaut auf der Basis eines Gemisches nichtionischer Tenside aus wenigstens 2 separat hergestellten niedrig ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Alkanolen bzw. Alkenolen mit einem Trübungspunkt im Bereich 0 bis 45, vorzugsweise 5 bis 40 (gemessen in Wasser). Neben diesen relativ schwerlöslichen nichtionischen Tensiden ist wenigstens ein leicht wasserlösliches anionisches Sulfonat- und/oder Sulfat-Tensid in gegenüber den nichtionischen Ethoxylaten unterschüssigen Mengen vorhanden, so daß auf beispielsweise 10 Gew.-Teile der Niotensid-Mischung 3 bis 9 Gew.-Teile des Sulfonat- bzw. Sulfattensids kommen. Als weiteren erfindungswesentlichen Bestandteil enthält diese Tensidkombination 1 bis 5 Gew.-Teile eines Alkoxypropylamins der Formel III, wiederum bezogen auf 10 Gew.-Teile der Niotensid-Mischung.

Diese erfindungsgemäß für Alkoxypropylamin enthaltende Waschmittel besonders bevorzugte Tensidkombination kann in Mengen von etwa 8 bis 30 Gew.-% Bestandteil einer phosphatarmen bzw. phosphatfreien Waschmittel-Rezeptur sein, wobei sich der Begriff "phosphatarm" an den zulässigen Höchstwerten der geltenden Phosphathöchstmengenverordnungen orientiert, was gegenwärtig bei einer Universalwaschmittelformulierung mit üblichen Dosiervorschriften einer Menge von etwa 25 Gew.-% Natriumtripolyphosphat bezogen auf das gesamte pulverförmige Waschmittel entspricht, wobei dieser Wert bei niedriger dosierten Waschmittelkonzentrationen auch höher liegen kann.

Das Schäumvermögen derartiger Waschmittel kann durch Zusatz eines nichttensidartigen Schauminhibitors in Mengen von 0,2 bis 0,8 Gew.-% oder von 0,5 bis 5 Gew.-% einer Alkaliseife aus meist C₁₆-C₂₀-Fettsäuren, bzw. einer Mischung aus dem nichttensidartigen Schauminhibitor und der Seife in einer Menge von 0,2 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Waschmittel, so reduziert werden, daß bei der Anwendung in Waschmaschinen weder ein Übersäumen noch Schwierigkeiten beim Ausspülen auftreten.

Geeignete synthetische anionische Tenside sind insbesondere solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate. Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate mit einem C₉₋₁₅-Alkylrest, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigen Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch die Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation bzw. durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie die Ester von Alpha-Sulfofettsäuren, z. B. die alpha-sulfonylierten Methyl- oder Ethylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, d.h. aus Fettalkoholen, wie z. B. Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundären Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten aliphatischen primären Alkohole bzw. ethoxylierten sekundären Alkohole sind geeignet. Ferner eignen sich sulfatierte Fettsäurealkanolamide und sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Geeignete anionische Tenside auf natürlicher Rohstoffbasis sind neben den waschaktiven Seifen, d. h. den Salzen der insbesondere C₁₂-C₁₈-Fettsäuren, auch die wasserlöslichen Salze der Acylcyanamide der Formel RCONH-CN, wobei R eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 9 bis 23, vorzugsweise 11 bis 17 Kohlenstoffatomen bedeutet. Diese anionischen Tenside liegen in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze oder in Form der löslichen Salze mit organischen Basen, insbesondere des Mono-, Di- oder Triethanolamins vor.

Als nichtionische Tenside sind besonders wichtig die Anlagerungsprodukte von 3 bis 20 Mol Ethylenoxid an primäre C₁₀-C₂₀-Alkohole, wie z. B. an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole, oder an sekundäre Alkohole dieser Kettenlänge. Neben hierbei umfaßten wasserlöslichen Nonionics sind die nicht bzw. nicht vollständig wasserlöslichen, niedrig ethoxylierten Fettalkohol-Polyglykolether mit 3 bis 7 Ethylenglykoletherresten im Molekül von besonderem Interesse, vor allem dann, wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden.

In Kombination mit den niedrig ethoxylierten Fettalkoholpolyglykolethern sind als nichtionische Tenside auch die wasserlöslichen, 20 bis 250 Ethylenglykolethergruppen und 10 bis 100 Propylenglykolethergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Polypropylenglykol, Alkylendiamin-polypropylenglykol und an Alkylpolypropylenglykole mit 1 bis 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-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid. Als Bestandteil der Tensidkombination eignen sich auch die wasserlöslichen Alkylglucoside, deren hydrophober C₈-C₂₀-Alkylrest mit einem meist oligomeren hydrophilen Glucosidrest verknüpft ist. Die bevorzugten nichtionischen Tenside sind die mit Ethoxy-

Gruppen als hydrophile stickstofffreie Gruppen substituierten Alkanole bzw. Alkenole. Der Ausdruck "nictionische Tenside (Nonionics)" umfaßt demnach nicht die erfindungsgemäß verwendeten Alkoxypropylamine der Formel III.

Das Schäumvermögen der Tenside läßt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern. Meistens ist ein verringertes Schäumvermögen der Waschflotte beim Arbeiten in Maschinen erwünscht. Bei Seifen steigt die Schaumdämpfung mit dem Sättigungsgrad und der C-Zahl des Fettsäurerestes an; Seifen der gesättigten C₂₀-C₂₄-Fettsäuren eignen sich deshalb besonders als Schaumdämpfer für Waschmittel auf Basis von Natriumtriphosphat als Builder, während in den überwiegend Zeolith enthaltenden Waschmitteln bereits C₁₄-C₁₈-Seifen gute Schauminhibierung zeigen, insbesondere bei niederen Waschttemperaturen.

Bei den nichttensidartigen Schauminhibitoren handelt es sich im allgemeinen um wasserlösliche, meist aliphatische C₈-C₂₂-Kohlenwasserstoffreste enthaltende Verbindungen. Entsprechende Schauminhibitoren sind z. B. N-Alkylaminotriazine mit im wesentlichen 8 bis 18 C-Atomen im Alkylrest, aliphatische C₁₈-C₄₀-Ketone, wie z. B. Stearon, sowie insbesondere Paraffine und Halogenparaffine mit Schmelzpunkten unterhalb 100 °C und Silikonöldispersionen auf Basis von Organopolysiloxanen und mikrofeiner Kieselsäure, die gegebenenfalls silaniert sein kann.

Als organische und anorganische Gerüstsubstanzen eignen sich für Alkoxypropylamine enthaltende Waschmittel 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 Molekulargewicht von 350 bis etwa 1 500 000 in Form der wasserlöslichen Salze. Besonders bevorzugte polymere Polycarboxylate haben ein Molekulargewicht 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-alpha-hydroxyacrylsäure, Polymaleinsäure, sowie die Copolymerisate der entsprechenden monomeren Carbonsäuren untereinander oder mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen wie z. B. Vinylmethylether. Weiterin brauchbar sind auch die wasserlöslichen Salze der Polyglyoxylsäure.

Ein weiterer Bestandteil der Gerüststoffkomponente besteht aus einer homopolymeren und/oder copolymeren Carbonsäure bzw. deren Natrium- oder Kaliumsalz, wobei die Natriumsalze bevorzugt sind. Geeignete Homopolymere sind Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Polymaleinsäure. Geeignete Copolymere sind solche der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure bzw. Copolymere der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether bzw. Vinylethylether, ferner mit Vinylestern, wie Vinylacetat oder Vinylpropionat, Acrylamid, Methacrylamid sowie mit Ethylen, Propylen oder Styrol. In solchen copolymeren Säuren, in denen eine der Komponenten keine Säurefunktion aufweist, beträgt deren Anteil im Interesse einer ausreichenden Wasserlöslichkeit nicht mehr als 70 Molprozent, vorzugsweise weniger als 60 Molprozent. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, wie sie beispielsweise in EP 25 551-B1 näher charakterisiert sind. Es handelt sich dabei um Copolymerisate, die 40 bis 90 Gew.-% Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und 60 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Besonders bevorzugt sind solche Copolymere, in denen 45 bis 85 Gew.-% Acrylsäure und 55 bis 15 Gew.-% Maleinsäure anwesend sind. Das Molekulargewicht der Homo- bzw. Copolymeren beträgt im allgemeinen 1 000 bis 150 000, vorzugsweise 1 500 bis 100 000.

Ein weiterer möglicher Bestandteil der Gerüststoffkomponente ist Natriumsilikat der Zusammensetzung Na₂O : SiO₂ = 1 : 2 bis 1 : 3,5, vorzugsweise 1 : 2,5 bis 1 : 3,3. Auch Gemische von Silikaten mit unterschiedlichem Alkaligehalt können verwendet werden, beispielsweise ein Gemisch aus Na₂O : SiO₂ = 1 : 2 und Na₂O : SiO₂ = 1 : 2,5 bis 3,3.

Als wasserunlösliche anorganische Gerüstsubstanzen eignen sich die in der deutschen Patentanmeldung DE 24 12 837 als Phosphatsubstitute für Wasch- und Reinigungsmittel näher beschriebenen feinteiligen synthetischen, gebundenes Wasser enthaltenden Natriumalumosilikate vom Zeolith-A-Typ.

Die kationenaustauschenden Natriumalumosilikate kommen in der üblichen hydratisierten, feinkristallinen Form zum Einsatz, d. h. sie weisen praktisch keine Teilchen größer als 30 Mikron auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe von weniger als 10 Mikron. Ihr Calciumbindungsvermögen, 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 NaA und NaX.

Geeignete anorganische, nicht komplexbildende Salze sind die -auch als "Waschalkalien" bezeichneten - Bicarbonate, Carbonate, Borate oder Sulfate der Alkalien.

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 Sulfocarbonensäuren, 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.

Der Gehalt der Mittel an Zeolith beträgt 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 20 Gew.-%, an polymeren bzw. copolymeren Carbonsäuren bzw. deren Salzen 0,5 bis 5, vorzugsweise 0,8 bis 4 Gew.-% und an Natriumsilikat 1 bis 7 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-%.

Weitere geeignete Gerüstsalze sind Natriumcarbonat und - sofern gegen die Mitverwendung untergeordneter Mengen an Phosphaten keine Bedenken bestehen - Polyphosphate, insbesondere Pentanatriumtripolyphosphat. Dessen Anteil kann unter den genannten Voraussetzungen bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 22 Gew.-% betragen. In Fällen, wo Phosphate nicht eingesetzt werden können, kommt auch ein Ersatz durch Natriumnitriolotriacetat in Anteilen von beispielsweise 2 bis 10 Gew.-% in Frage. Auch andere bekannte wasserlösliche Phosphatsubstitute können gegebenenfalls mitverwendet werden, beispielsweise Polyacetale der Glyoxylsäure in Form der Natriumsalze.

Zu den Gerüstsalzen zählen ferner die meist in vergleichsweise geringer Menge anwesenden, als sogenannte Co-BUILDER, Stabilisatoren, Fällungsverhüter (Threshold-Substanzen) wirkenden Sequestrierungsmittel aus der Klasse der Aminopolycarbonensäuren und Polyphosphonsäuren. Zu den Aminopolycarbonensäuren zählen die Ethylendiamintetraessigsäure, die Diethylentriaminpentaessigsäure sowie deren höhere Homologen. Geeignete Polyphosphonsäuren sind 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotri(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra-(methylenphosphonsäure) und deren höhere Homologen, wie z.B. Diethylentriamin-tetra-(methylenphosphonsäure). Die vorgenannten Polycarbonensäuren bzw. Polyphosphonsäuren kommen üblicherweise in Form der Natrium- bzw. Kaliumsalze zur Anwendung. Ihre Einsatzmenge beträgt im allgemeinen 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-%.

Zu den sonstigen üblichen Waschmittelbestandteilen zählen vergrauungsverhütende Stoffe, optische Aufheller, Enzyme, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, Schauminhibitoren, Farb- und Duftstoffe, Biocide, Neutralsalze sowie Stoffe, welche die Pulverbeschaffenheit verbessern.

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.

Geeignete optische Aufheller sind Alkalisalze der 4,4-Bis-(2"-anilino-4"-morpholino-1,3,5-triazinyl-6"-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-gruppe eine Diethanolaminogruppe tragen. Weiterhin kommen Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle in Frage, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis-(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls und 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls.

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 subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die Enzyme können in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Als Bleichkomponente kommen die üblicherweise in Wasch- und Bleichmitteln verwendeten Perhydrate und Perverbindungen in Frage. Zu den Perhydraten zählen bevorzugt Natriumperborat, das als Tetrahydrat oder auch als Monohydrat vorliegen kann, ferner die Perhydrate des Natriumcarbonats (Natriumpercarbonat), des Natriumpyrophosphats (Perpyrophosphat), des Natriumsilikats (Persilikat) sowie des Harnstoffes. Diese Perhydrate kommen bevorzugt zusammen mit Bleichaktivatoren zum Einsatz.

Bevorzugt kommt Natriumperborat-tetrahydrat in Verbindung mit Bleichaktivatoren als Bleichkomponen-

te in Frage. Zu den Bleichaktivatoren zählen insbesondere N-Acylverbindungen und O-Acylverbindungen. Beispiele für geeignete N-Acylverbindungen sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, wie Tetraacetylmethylendiamin, Tetraacetylethylendiamin und deren höhere Homologen, sowie acylierte Glykole, wie Tetraacetylglykolluril. Weitere Beispiele sind Na-Cyanamid, N-Alkyl-N-sulfonyl-carbonamide, N-Acylhydantoine, N-acrylierte cyclische Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide, Cyanurate und Imidazoline. Als O-Acylverbindungen kommen neben Carbonsäureanhydriden, wie Phthalsäureanhydrid und Estern, wie Na-(iso)-nonanoyl-phenolsulfonat, insbesondere acylierte Zucker, wie Glucosepentaacetat in Frage. Bevorzugte Bleichaktivatoren sind Tetraacetylethylendiamin und Glucosepentaacetat. Auch die Bleichaktivatoren können zwecks Vermeidung von Wechselwirkungen mit den Perverbindungen, insbesondere während der Lagerung pulverförmiger Gemische, mit Hüllsubstanzen überzogen sein. Geeignete Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure sowie gesättigte Fettsäuren mit 18 bis 24 C-Atomen bzw. deren Alkaliseifen. Auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren, z. B. aus Silikonen und Paraffinen sind brauchbar.

Als weitere Bestandteile kommen Neutralsalze, insbesondere Natriumsulfat sowie als Stabilisator für Perverbindungen wirkendes Magnesiumsilikat in Betracht.

Die sonstigen Waschmittelbestandteile können in Mengen vorliegen, die in bekannten Waschmittelsammensetzungen allgemein üblich sind. Der Anteil der Vergrauungsinhibitoren beträgt im allgemeinen 0,2 bis 2 Gew.-%, der Anteil der optischen Aufheller 0,05 bis 0,5 Gew.-%. Der Anteil der Enzyme richtet sich in erster Linie nach ihrer Aktivität. Technische Enzympräparate, die üblicherweise mit Stabilisatoren, Calciumsalzen und Verschnittmitteln vermischt und auf eine bestimmte Aktivität eingestellt werden, kommen üblicherweise in Anteilen von 0,1 bis 2 Gew.-% zum Einsatz. Der Anteil an Perborat beträgt üblicherweise 5 bis 25 Gew.-%. Die Einsatzmengen an Bleichaktivatoren orientiert sich ebenfalls an deren Wirksamkeit. Hochwirksame Aktivatoren, wie Tetraacetylethylendiamin, werden üblicherweise in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-% verwendet. Analog gilt dies auch für Schauminhibitoren, deren Anteil im Falle hochwirksamer Silikonentschäumer allgemein 0,01 bis 0,5 Gew.-%, im Falle wachsartiger bzw. paraffinischer Stoffe bzw. höhermolekularer Fettsäuren bis 2 Gew.-% betragen kann. Der Anteil an Natriumsulfat kann bis 25 Gew.-%, in besonderen Fällen auch noch mehr betragen.

30

Beispiele

Dieses Beispiel zeigt die Steigerung der Primärwaschkraft an Mineralölschmutzungen sowie an Lippenstiftschmutzungen. Die Versuche wurden bei 40 °C im Launderometer durchgeführt. Weitere Versuchsangaben: Flottenverhältnis 1 : 30; Waschmittelkonzentration 4,4 g/l; Wasserhärte 16 °d; Waschzeit 30 min. (einschließlich Aufheizzeit); 3-fach-Bestimmung.

Bei dem mit +Mineralöl angeschmutzten Testgewebe handelte es sich um veredelte Baumwolle, die Lippenstiftschmutzung lag auf Polyester-Baumwolle-Mischgewebe vor.

40

Rezeptur des Testwaschmittels:

15 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat,
 3,5 Gew.-% ethoxylierter C₁₂-C₁₈-Kokosfettalkohol mit 5 Mol Ethylenoxid
 15 Gew.-% Natriumtripolyphosphat
 35 Gew.-% Na₂ SO₄
 10 Gew.-% Wasserglas Na₂O • 3,35 SiO₂
 2,4 Gew.-% aminische Verbindung
 Rest bis 100 Gew.-%: weitere Neutralsalze, Schmutzträger, Seife als Schaumbremse und Wasser.

50

Als aminische Verbindungen gemäß Erfindung wurden die folgenden Alkoxypropylamine der Formel III mit w = 1 eingesetzt:

55

Nr.	R	x	y	z
1	C ₈	0	0	0
2	C ₈	4	0	0
3	C ₈	0	1	0
4	C _{12/14} (Kokos)	0	0	0
5	C _{12/14} (Kokos)	4	0	0

Zum Vergleich diene das Etheramin (6) der Formel I (gemäß WO 86/7603, Beispiel 1):

(6) C_{12/14}-Kokosalkyl-(OCH₂CH₂)_{3,6}-NH-CH₂-CH₂OH.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Waschversuche in % Lichtremission bei 460 nm als Mittelwerte von je drei Versuchen angegeben. Die Messungen erfolgten an den getrockneten und gebügelten Lämpchen an einem Eirepho-Gerät gegen BaSO₄ als Weißstandard.

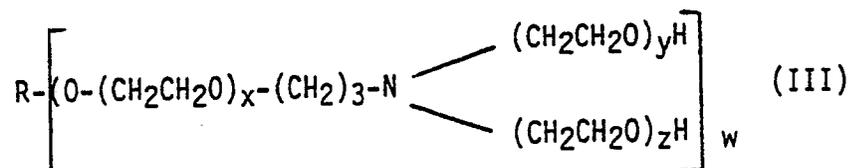
Amin	Lippenstift	Mineralöl
1	46,2	49,9
2	43,8	45,3
3	47,2	46,4
4	41,2	50,0
5	44,9	45,5
6	42,1	45,7

Aus den Zahlenwerten wird die beträchtliche Verbesserung der Waschkraft an den besonders kritischen Anschmutzungen Lippenstift und Mineralöl ohne weiteres deutlich.

Ähnlich vorteilhafte Ergebnisse wurden in phosphatfreien Waschmitteln, die als wesentliche Buildersubstanz Zeolith A enthielten, erhalten.

Ansprüche

1. Waschmittel enthaltend wenigstens ein Tensid aus der Gruppe der anionischen Tenside und der nichtionischen Tenside sowie gegebenenfalls weitere in Waschmitteln übliche Wirkstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß es als waschkraftverstärkenden Zusatz wenigstens ein Alkoxypropylamin der Formel III



in der w entweder 1 oder 2, R im Falle von w = 1 eine n-Alkyl- oder n-Alkenylgruppe mit 8 - 22 C-Atomen und im Falle von w = 2 eine alpha, omega-Alkylengruppe mit 2 bis 6 Methyleneinheiten, x eine Zahl von 0 bis 20, y und z unabhängig voneinander jeweils eine Zahl von 0 bis 3 bedeuten, wobei y + z nicht über 3 liegen soll, enthält.

2. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es

3 - 60 Gew.-% anionische und/ oder nichtionische Tenside

0,1 - 10 Gew.-% Alkoxypropylamin der Formel III

5 - 80 Gew.-% wasserlösliche und/ oder unlösliche anorganische und/ oder wasserlösliche organische Buildersalze,

0 - 40 Gew.-% anorganische, in wäßrigen Systemen H₂O₂ abgebende Perverbindungen, vorzugsweise Perborat und

Rest sonstige in Waschmitteln übliche Bestandteile enthält.

3. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2 bei dem in Formel III w den Wert 1 hat.

4. Waschmittel nach Anspruch 3 bei dem in Formel III R ein von natürlichen Fettsäuregemischen abgeleiteter Alkyl-oder Alkenylrest ist.

5. Waschmittel nach Anspruch 4, bei dem R 12 bis 18 C-Atome, vorzugsweise 12 bis 14 C-Atomen enthält.

5 6. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem in Formel III x Werte von 0 bis 11 vorzugsweise zwischen 2 und 5 aufweist.

7. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2 bei dem in Formel III y und z Werte von 0 bis 2 aufweisen, vorzugsweise y + z den Wert 1 hat.

10 8. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem das Verhältnis von Tensid beziehungsweise Tensidmischung zu Alkoxypropylamin der Formel III Werte zwischen 50 : 1 und 1 : 1 vorzugsweise zwischen 10 : 1 und 2 : 1 aufweist.

15

20

25

30

35

40

45

50

55