

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89120716.9**

51 Int. Cl.⁵: **C11D 1/83**

22 Anmeldetag: **08.11.89**

30 Priorität: **17.11.88 DE 3838808**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.05.90 Patentblatt 90/22

84 Benannte Vertragsstaaten:
ES GR

71 Anmelder: **HENKEL KGaA**
Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

72 Erfinder: **Kihn-Botulinski, Martina, Dr.**
Kappler Strasse 3 A
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Puchta, Rolf, Dr.**
Schubertweg 1
D-5657 Haan 1(DE)
Erfinder: **Schenker, Gilbert, Dr.**
Hermann-Hesse-Strasse 5
D-4006 Erkrath(DE)
Erfinder: **Hill, Karlheinz, Dr.**
Am Hasenbusch 1
D-4006 Erkrath(DE)
Erfinder: **Behler, Ansgar, Dr.**
Siegfriedstrasse 80
D-4250 Bottrop(DE)

54 **Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend ein Tensidgemisch aus Alkylglykosiden und Aniontensiden.**

57 **Wasch- und Reinigungsmittel zeigen eine verbesserte Waschleistung, wenn sie außer einem Alkylglykosid mindestens ein Aniontensid enthalten, das aus (a) einem Fettalkylsulfat, (b) einem α -Sulfoester oder einem α -Sulfocarbonat, (c) einem sekundären Sulfohydroxyester oder einem sekundären Sulfohydroxycarbonat, (d) einem sekundären Dialkylethersulfat oder (e) aus Mischungen von diesen besteht. Dabei liegt das Gewichtsverhältnis Alkylglykosid zu Aniontensid zwischen 1 : 9 und 9 : 1.**

EP 0 370 312 A2

Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend ein Tensidgemisch aus Alkylglykosiden und Aniontensiden

Die Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmittel auf Basis von Alkylglykosiden und synthetischen Aniontensiden.

Die oberflächenaktiven Alkylglykoside, bei denen es sich um Acetale aus Zuckern und Fettalkoholen mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen handelt, können vollständig aus nachwachsenden Rohstoffen, nämlich Fett
 5 einerseits und Zuckern bzw. Stärken andererseits, hergestellt werden. Die Begriffe Alkyloligoglykosid, Alkylpolyglykosid, Alkyloligosaccharid und Alkylpolysaccharid beziehen sich auf solche alkylierten Glykosen, in denen 1 acetalartig gebundener Alkylrest auf mehr als einen Glykoserest, also auf einen Poly- oder Oligosaccharidrest entfällt. Diese Begriffe werden als untereinander gleichbedeutend angesehen. Entsprechend bedeutet Alkylmonoglykosid das Acetal eines Monosaccharids. Da die Reaktionsprodukte aus den
 10 Zuckern und den Alkoholen in der Regel Gemische darstellen, werden unter dem Begriff Alkylglykosid sowohl Alkylmonoglykoside als auch Alkylpoly(oligo)glykoside verstanden, sofern es nicht ausdrücklich auf die strukturellen Unterschiede ankommt.

Oberflächenaktive Alkylglykoside, die im wesentlichen C₁₂- bis C₁₈-Alkyl- bzw. Alkenyl-Reste enthalten und zum Typ der nichtionischen Tenside gehören, sind bereits seit über 50 Jahren als Waschmittelrohstoffe
 15 bekannt. So beschreibt die österreichische Patentschrift Nr. 135 333 die Herstellung von Laurylglucosid und Cetylglucosid aus Acetobromglucose und dem jeweiligen Fettalkohol in Gegenwart einer Base. Aber auch die Direktsynthese aus Glucose und Laurylalkohol mit Chlorwasserstoff als saurem Katalysator wird erwähnt. Nach der Lehre der deutschen Patentschrift 611 055 werden Alkylglucoside aus Pentaacetylglucose und dem Fettalkohol in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid hergestellt. Aus der deutschen
 20 Patentschrift 593 422 sind die Maltoside und Lactoside der aliphatischen Alkohole mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen und ihre Verwendung als Emulgierungs-, Reinigungs- und Netzmittel bekannt. Beispielsweise wird durch Zusatz von Cetylmaltosid zu gewöhnlicher Seife, die damals der Hauptbestandteil der Waschmittel war, der Wascheffekt der Seife verbessert, was mit der Wirkung des Cetylmaltosids als Kalkseifendispergator erklärt wird. Aus den 60er und 70er Jahren stammen mehrere Vorschläge zu verbesserten Herstellungsverfahren für Alkylglykoside entweder durch direkte Umsetzung der Glykose,
 25 meist in Form von Glucose, mit einem Überschuß des Fettalkohols und einer Säure als Katalysator (Direktsynthese), oder unter Mitverwendung eines niederen Alkohols oder Glykols als Lösungsmittel und Reaktionspartner (Umacetalisierung). So wird in der US-amerikanischen Patentschrift 3 547 828 (Mansfield et al) die Herstellung eines ternären Gemisches aus Alkyloligoglykosiden, Alkylmonoglykosiden und den entsprechenden C₁₁-C₃₂-Alkanolen nach dem Umacetalisierungsverfahren mit Butanol beschrieben. Dabei wird zunächst die Glucose mit Butanol und einem saurem Katalysator, z. B. Schwefelsäure, zu Butylglucosid umgesetzt, wobei das Reaktionswasser bei der Rückflußtemperatur abgeschieden wird. Man benutzt dabei 2 bis 6 Mol Butanol pro Mol Glucose. Danach wird der Fettalkohol in Mengen von 0,5 bis 4 Mol pro Mol Glucose hinzugegeben und das überschüssige Butanol sowie das bei der Umacetalisierungsreaktion gebildete Butanol abdestilliert. Die Umacetalisierungsreaktion wird gegebenenfalls abgebrochen, so daß
 35 noch Teile des Butyl glucosids im Reaktionsgemisch verbleiben. Auf diese Weise lassen sich Produkte mit niedriger Viskosität herstellen. Anschließend wird der saure Katalysator durch Zugabe von Natriumhydroxidlösung neutralisiert. Danach wird im Vakuum der überschüssige Fettalkohol zum größten Teil bis auf das gewünschte Niveau entfernt.

Derartige ternäre Alkylglykosidgemische wurden bereits mit anderen, bekannten anionischen oder nichtionischen Tensiden kombiniert eingesetzt.

So beschreibt die europäische Patentanmeldung 75 995 Mischungen aus Alkylpolysacchariden und weiteren nichtionischen Tensiden. Die europäische Patentanmeldung 105 556 offenbart Reinigungsmittel, die Alkylpolysaccharide, ein weiteres nichtionisches Tensid und ein Aniontensid aus der Gruppe der
 45 Glycerylethersulfonate, ethoxylierten Alkylphenothersulfate, Alkylsulfate und Alkylbenzolsulfonate enthalten. Gemäß der europäischen Patentanmeldung 70 074 werden Alkylglykosidgemische mit Aniontensiden und gegebenenfalls weiteren üblichen Wasch- und Reinigungsmittelbestandteilen kombiniert. Bevorzugte Aniontenside sind dabei gesättigte oder ungesättigte Seifen, die in α -Stellung hydroxyliert oder sulfoniert sein können, und insbesondere Alkylbenzolsulfonate. Die eingesetzten Alkylpoly(oligo)glykoside enthalten
 50 etwa 1,5 bis 10 Glykoseeinheiten pro Molekül. Dieser Wert ist ein Mittelwert und berücksichtigt auch das Vorliegen von Alkylmonoglykosiden in einem entsprechenden Anteil. Als besonders geeignet werden allerdings Alkylglucoside mit einem Oligomerisierungsgrad von 2 oder höher herausgestellt.

Das wirtschaftlich bedeutendste und auch in Kombination mit ternären Alkylglykosidgemischen am häufigsten verwendete Aniontensid gehört der Tensidklasse der Alkylbenzolsulfonate an.

Als Nachteil muß allerdings die Herstellung der Alkylbenzolsulfonate aus petrochemischen Grundstoffen

angesehen werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Wasch- und Reinigungsmittel zu schaffen, das eine Kombination aus nichtionischen Tensiden und einem anionischen Tensid aus der Gruppe der Sulfate und Sulfonate enthält, die vollständig aus nativen, also nachwachsenden fettchemischen Grundstoffen erhältlich sind. Diese Kombination soll weiterhin solche Tensidmischungen substituieren, in denen die Aniontenside, die ausschließlich auf petrochemischen, also nicht nachwachsenden Grundstoffen basieren, beispielsweise Tenside aus der Klasse der Alkylbenzolsulfonate. Von besonderem Interesse ist eine Substitution in phosphatreduzierten Wasch- und Reinigungsmitteln. Mit "phosphatreduziert" werden im folgenden solche Wasch- und Reinigungsmittel bezeichnet, die höchstens 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 20 Gew.-%, Phosphate, gerechnet als Alkalitriphosphate, enthalten, und insbesondere phosphatfrei sind.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend ein Tensidgemisch aus

(A) einem Alkylglykosid

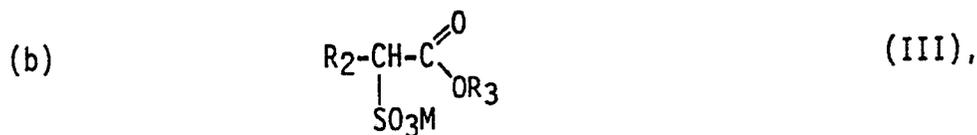
und

(B) einem anionischen Tensid sowie weitere Bestandteile von festen oder flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylglykosid (A) der allgemeinen Formel (I) gehorcht, $RO-(G)_x$ (I)

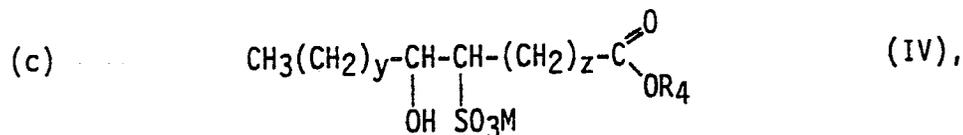
in der R einen primären oder sekundären aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine von einem reduzierenden Saccharid abgeleitete Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10 liegt, das anionische Tensid (B) mindestens ein Sulfat oder Sulfonat ist, das ganz oder überwiegend aus

(a) R_1-OSO_3M (II),

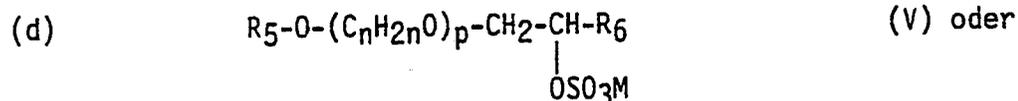
25



30



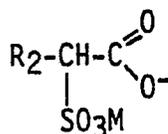
35



40

(e) Mischungen der Verbindungen gemäß Formeln (II) bis (V) besteht, wobei M ein Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumkation bedeutet, R_1 einen aliphatischen linearen Fettalkyl- oder Fettalkenyl-Rest mit 6 bis 26 C-Atomen und

45



50

das Derivat einer gesättigten Fettsäure mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen, R_3 und R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen stehen, y gleich 0 oder eine Zahl von 1 bis 17, z eine Zahl 1 bis 18 und die Summe ($y + z$) eine Zahl von 4 bis 18 sein kann, R_5 einen aliphatischen linearen oder verzweigten, gesättigten Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, R_6 einen aliphatischen linearen, gesättigten Alkylrest mit 6 bis 16 C-Atomen bedeutet und die Summe ($R_5 + R_6$) 7 bis 28 C-Atome beträgt, wobei p eine Zahl von 1 bis 30 und n eine Zahl von 2 bis 4 sein kann, und das Gewichtsverhältnis (A) : (B) zwischen 1 : 9 und 9 : 1, vorzugsweise zwischen 1 : 5 und 5 : 1 liegt.

55

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel zeigen eine im Vergleich zu Alkylbenzolsulfonat-haltigen Mitteln bedeutend bessere biologische Abbaubarkeit und ebenso eine deutlich bessere Hautver-

träglichkeit.

Weiterhin weisen phosphatreduzierte erfindungsgemäße Waschmittel ein besseres Waschvermögen auf als marktübliche phosphatreduzierte Waschmittel auf Alkylbenzolsulfonat-Basis.

Die erfindungsgemäßen Produkte bleiben bei einem Gehalt von 60 % Waschaktivsubstanz flüssig, wohingegen Produkte auf Basis von Alkylbenzolsulfonaten bei diesem Gehalt bereits Ausfällungen bilden und nicht mehr pumpbar sind.

Im Sinne dieser Erfindung geeignete Alkylglykoside werden beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften 3 547 828 und 3 839 318 beschrieben. Besonders bevorzugt verwendete Alkylglykoside sind die in den deutschen Patentanmeldungen 37 23 826 und P 38 33 780.0 beschriebenen Verfahrensprodukte, die einen Alkylmonoglykosidanteil von über 70 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge aus Alkylmono- und Alkyloligoglykosiden) und einen mittleren Oligomerisierungsgrad x von weniger als 1,5, vorzugsweise 1,1 bis 1,4, aufweisen. Während x in einer gegebenen Verbindung immer eine ganze Zahl sein muß, und hier vor allem die Zahlen $x = 1$ bis 6 infrage kommen, ist der Wert x für ein spezielles Alkylglykosid-Verfahrensprodukt eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl ist.

Die Zuckerkomponente stammt von den üblichen Aldosen bzw. Ketosen, wie z. B. Glucose, Fructose, Mannose, Galactose, Talose, Gulose, Alloose, Altrose, Idose, Arabinose, Xylose, Lyxose und Ribose ab. Vorzugsweise werden wegen der besseren Reaktionsfähigkeit die reduzierend wirkenden Saccharide, die Aldosen, verwendet. Unter den Aldosen kommt wegen ihrer leichten Zugänglichkeit und Verfügbarkeit in technischen Mengen insbesondere die Glucose in Betracht. Die in der Erfindung besonders bevorzugt verwendeten Alkylglykoside sind deshalb die Alkylglucoside. Der Begriff "Alkyl" in Alkylglykosid umfaßt im weitesten Sinne den Rest eines aliphatischen Alkohols beliebiger Kettenlänge, vorzugsweise eines primären aliphatischen Alkohols mit 8 bis 22 C-Atomen und insbesondere eines aus natürlichen Fetten erhältlichen Fettalkohols mit 10 bis 18 C-Atomen, so daß der Begriff gesättigte und ungesättigte Reste und deren Gemisch einschließlich solcher mit verschiedenen Kettenlängen im Gemisch umfaßt.

Typische Alkylglykoside sind solche, in denen Alkyl für Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl und Mischungen daraus steht. Besonders geeignete Alkylglykoside enthalten einen Kokosfettalkylrest, d. h. Decyl-, Dodecyl- und Tetradecylreste.

Zwar können im Sinne der Erfindung auch solche Alkylglykoside verwendet werden, deren Alkylrest sich von synthetischen primären Alkoholen ableitet, insbesondere den sogenannten Oxoalkoholen, die einen gewissen Prozentsatz, meist 20 bis 40 %, an verzweigten Isomeren, mit einem 2-Methyl-Rest, aufweisen, ableitet. Jedoch sind derartige Tenside dann weniger bevorzugt, wenn der Schwerpunkt auch beim gewollten Einsatz von Tensiden mit natürlicher Rohstoffbasis des hydrophoben Teils liegt.

Bei der Wiedergabe der Alkylglykoside durch die Formel $RO(G)_x$ wird der Fettalkoholanteil vernachlässigt. Dieser aus der Reaktion stammende Fettalkoholüberschuß kann bis auf Restwerte, die unter 5 % Gesamtteil liegen, destillativ aus dem Produkt entfernt werden.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der Alkylglykoside enthalten über 70 Gew.-%, insbesondere 75 bis 90 Gew.-% Alkylmonoglykosid, bezogen auf die Gesamtmenge an Alkylmonoglykosid und Alkyloligoglykosid. Im wesentlichen bestehen Alkylglykosid-Gemische aus 30 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-% Alkylmonoglykosid, 2 - 40 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 25 Gew.-% Alkyloligoglykosid, 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-% Restfettalkohol und 3 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% Polyglykose. Letztere werden bei der Alkylierungsreaktion in einer Nebenreaktion durch Kondensation der Glykosemoleküle untereinander gebildet. Das durchschnittliche Molekulargewicht dieser Polyglykosen liegt bei 2000 bis 10000. Überraschenderweise wurde entgegen der allgemeinen Lehre gefunden, daß die Anwesenheit dieser Polyglykosen die Stabilität des Produktes nicht beeinträchtigt, und darüber hinaus die Tensidwirkung des Alkylglykosids positiv beeinflusst.

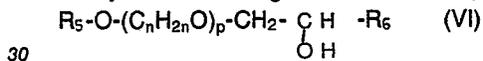
Die für die Zwecke der Erfindung als Aniontensid gemäß Formel (II) verwendeten Alkylsulfate leiten sich vorzugsweise von Fettalkoholen ab, die aus natürlichen Fettsäuren bzw. Fettsäuregemischen gewonnen werden. Sie liegen in Form der Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze vor, wobei unter Ammoniumsalzen auch die Salze organischer Ammoniumbasen verstanden werden. Geeignete Alkylsulfate besitzen eine lineare Alkyl- oder Alkenylgruppe R_1 mit 6 bis 26, vorzugsweise 10 bis 22 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Alkyl- oder Alkenylreste mit 16 bis 22 C-Atomen, also Sulfate, deren Fettalkylgruppen beispielsweise aus Kokos-, Talg-, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl-, Stearyl- und aus Oleylresten sowie deren Gemischen bestehen. Insbesondere werden Sulfate von Fettalkoholmischungen bevorzugt, die sich von natürlichen, linearen Fettalkoholen ableiten und eine C-Kettenverteilung von 0 bis 3 Gew.-% C_{12} , 5 bis 14 Gew.-% C_{14} , 25 bis 35 Gew.-% C_{16} , 17 bis 27 Gew.-% C_{18} , 10 bis 20 Gew.-% C_{20} und 10 bis 20 Gew.-% C_{22} , eine Hydroxylzahl zwischen 210 und 220 und eine Iodzahl von kleiner als 1,0 aufweisen.

Aniontenside gemäß Formel (III) werden durch Umsetzung von gesättigten, wiederum vorwiegend auf natürlichen Rohstoffen basierenden Fettsäuren und Fettsäureestern durch Umsetzung mit SO_3 und anschließender Überführung in die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze erhalten. Geeignete α -Sulfoester und sulfosaure Disalze leiten sich von Fettsäuren mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen ab. Im Falle der Ester besteht R_3 aus linearen oder verzweigten Alkylketten mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen. Besonders bevorzugte Ausführungsformen sind die Methylester, z. B. die α -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Während der Umsetzung mit Lauge und der Bildung des Sulfonats kann gleichzeitig eine partielle Verseifung zu Disalzen stattfinden. Das Disalz kann in solchen Gemischen einen Anteil von 10 % bis 50 % aufweisen. Seine Anwesenheit beeinflusst die waschaktiven Eigenschaften der α -Sulfoester nicht negativ.

Die als Aniontensidkomponente gemäß Formel (IV) in mindestens einer der erfindungsgemäßen Tensidkombinationen enthaltenen sekundären Sulfohydroxyester leiten sich von ungesättigten Fettsäuren, in denen y gleich 0 oder eine Zahl von 1 bis 17, z eine Zahl von 1 bis 18 und die Summe ($y + z$) eine Zahl von 4 bis 18 sein kann, ab. Bevorzugte sekundäre Sulfohydroxyester werden erhalten, wenn zur Sulfonierung ungesättigte Fettsäuren verwendet werden, in denen die Summe ($y + z$) eine Zahl von 8 bis 18, vorzugsweise 8 bis 14 ist und R_4 einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen darstellt. Geeignete Fettsäuren sind demnach beispielsweise Lauroleinsäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure-, Gadoleinsäure und Erucasäure, ebenso Mischungen von diesen sowie verschiedene aus Talgfetten erhaltbare Oleatschnitte. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform stellt ein erfindungsgemäßer Ester mit y und z gleich 7, wobei R_4 ein verzweigter Alkylrest mit 4 C-Atomen ist, beispielsweise also ein sekundärer Sulfohydroxyester auf Basis von Ölsäureisobutylester dar.

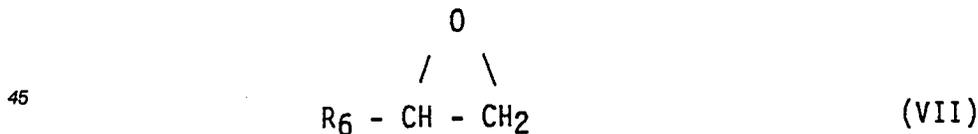
Das Verfahren zur Herstellung der sekundären Sulfohydroxyester wird am Beispiel der Ölsäureniedrigalkylestersulfonate in der älteren Anmeldung P 38 28 892.3 ausführlich beschrieben. Dabei kann die Sulfonierung der eingesetzten Oleatschnitte mit gasförmigem Schwefeltrioxid in üblichen Sulfonierungsreaktoren, insbesondere vom Typ der Fallfilmreaktoren, bei Temperaturen im bevorzugten Bereich von 15 bis 30°C erfolgen.

Sekundäre Dialkylethersulfate gemäß Formel (V) sind durch Umsetzung von sekundären Hydroxydialkylethern der allgemeinen Formel (VI)



mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisation mit wäßrigem Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumhydroxid gut zugänglich. R_5 bedeutet dabei einen aliphatischen linearen oder verzweigten, gesättigten Alkylrest mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 8, insbesondere 4 bis 8 C-Atomen, während R_6 einen aliphatischen linearen, gesättigten Alkylrest mit 6 bis 16, vorzugsweise 6 bis 14 und insbesondere 10 bis 12 C-Atomen bedeutet, wobei die Summe ($\text{R}_5 + \text{R}_6$) mindestens 7 und maximal 28 beträgt und vorzugsweise zwischen 14 und 18 C-Atomen liegt. p kann eine Zahl von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 10, und n eine ganze Zahl von 2 bis 4 sein. Vorzugsweise steht n für die Zahl 2.

Das Verfahren zur Herstellung sekundärer Hydroxydialkylether gemäß Formel (VI) aus Epoxiden der allgemeinen Formel (VII) und Alkoholalkoxylenen der allgemeinen Formel (VIII) wird ausführlich in der älteren Anmeldung P 37 23 323.8



beschrieben. Dabei erfolgt die Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) mit Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII) bei erhöhter Temperatur unter Schutzgas in Gegenwart eines Katalysators.

Geeignete weitere Bestandteile von flüssigen oder festen Wasch- und Reinigungsmitteln sind im Sinne dieser Erfindung z. B. Buildersubstanzen, Bleichmittel, Schaumstabilisatoren, Komplexierungsmittel, optische Aufheller, Verdickungsmittel, Schmutzsuspendiermittel, Vergrauungsinhibitoren, Farbstoffe, Parfümöle, Enzyme, Bakterizide, Fungizide usw..

Als organische und anorganische Buildersubstanzen eignen sich schwachsaure, neutral oder alkalisch reagierende Salze, insbesondere Alkalisalze, die in der Lage sind, Calciumionen auszufällen oder komplex

zu binden. Von den anorganischen Salzen sind die wasserlöslichen Alkalimeta- oder Alkalipolyphosphate, ins besondere das Pentanatriumtriphosphat, neben den Alkaliortho- und Alkalipyrophosphaten, von besonderer Bedeutung. Diese Phosphate können ganz oder teilweise durch organische Komplexbildner für Calciumionen ersetzt werden.

5 Geeignete phosphorhaltige organische Komplexbildner sind die wasserlöslichen Salze der Alkanphosphonsäuren, Amino- und Hydroxyalkanphosphonsäuren und Phosphonopolycarbonsäuren wie z. B. Methandiphosphonsäure, Dimethylaminomethan-1,1-diphosphonsäuren, Aminotrimethylentriphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1-Phosphonoethan-1,2-dicarbonensäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonensäure.

10 Unter den organischen Gerüstsubstanzen sind die Stickstoff- und Phosphor-freien, mit Calciumionen Komplexsalze bildenden Polycarbonsäuren, wozu auch Carboxylgruppen enthaltende Polymerisate zählen, von besonderer Bedeutung. Geeignet sind z. B. Citronensäure und Weinsäure. Auch Ethergruppen enthaltende Polycarbonsäuren sind geeignet, wie 2,2'-Oxydibernsteinsäure sowie mit Glykolsäure teilweise oder vollständig veretherte mehrwertige Alkohole oder Hydroxycarbonsäuren, z. B. Biscarboxymethylethylenglykol, Carboxymethoxybernsteinsäure, Carboxymethyltartronsäure und carboxymethylierte bzw. oxydierte Polysaccharide. Weiterhin eignen sich polymere Carbonsäuren mit einem Molekulargewicht von mindestens 350 in Form wasserlöslicher 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. Zu diesen Verbindungen gehören beispielsweise Polyacrylsäure, Polyhydroxyacrylsäure, Polymaleinsäure sowie die Copolymerisate der entsprechenden monomeren Carbonsäuren untereinander oder mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen wie Vinylmethylether. Geeignet sind weiterhin die wasserlöslichen Salze der Polyglyoxylsäure.

Als wasserunlösliche anorganische Gerüstsubstanzen eignen sich z. B. die in der DE-OS 24 12 837 als Phosphatsubstitute für Wasch- und Reinigungsmittel näher beschriebenen feinteiligen, synthetischen, gebundenes Wasser enthaltenden Natriumalumosilikate vom Zeolith-A-Typ. Die kationen-austauschenden Natriumalumosilikate kommen in der üblichen hydratisierten, feinkristallinen Form zum Einsatz. Sie weisen praktisch keine Teilchen größer als 30 μm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe kleiner als 10 μm . Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der DE-OS 24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g. Geeignet ist insbesondere der Zeolith NaA, ferner auch der Zeolith NaX und Mischungen aus NaA und NaX.

30 Geeignete anorganische, nicht komplexbildende Salze sind die -auch als "Waschalkalien" bezeichneten - Alkalisalze der Bicarbonate, Carbonate, Borate, Sulfate und Silikate. 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.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können zusätzlich Bleichmittel und Bleichaktivatoren enthalten. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) und das monohydrat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$) besondere Bedeutung. Es sind aber auch andere H_2O_2 liefernde Borate brauchbar, z. B. der Perborax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$. Diese Verbindungen können teilweise oder vollständig durch andere Aktivsauerstoffträger, insbesondere durch Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate, Harnstoff/ H_2O_2 - oder Melamin/ H_2O_2 -Verbindungen sowie durch H_2O_2 liefernde persaurer Salze wie z. B. Caroate (KHSO_5), Perbenzoate oder Peroxyphthalate ersetzt werden.

Als weitere Komponente können die Wasch- und Reinigungsmittel Schmutzträger enthalten, die den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert halten und so das Vergrauen verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, wie z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar.

50 Auch können den Mischungen weitere Tenside hinzugefügt werden, sofern sie die positive Wirkung der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel nicht störend beeinflussen.

BEISPIELE

55

Die nachfolgenden Beispiele 1 - 8 beschreiben die zur Prüfung des Waschvermögens der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel in einer Haushaltswaschmaschine (Typ: Miele W 760) unter folgenden Bedingungen durchgeführten Versuche:

Waschprogramm: Einlaugenprogramm bei 30 ° C, 30 Min.

Dosierung: 86 g Waschpulver/Maschine

Wasserhärte: 16 ° d

Textilproben: 3 kg saubere Füllwäsche

5 Bestimmungen: 3-fach

Meßtechnische Bedingungen:

künstliche Anschmutzungen: RFC 3/24 (465 nm)

natürliche Anschmutzungen: Lange-Gerät (Y-Filter)

Die Zusammensetzung der P-freien Vergleichsrezeptur V1 lautete:

10 13,5 Gew.-% Natriumdodecylbenzolsulfonat

1,5 Gew.-% C₁₆-C₁₈-Fettalkohole mit 5 - 10 Mol Ethylenoxid

1,5 Gew.-% Seife (C₁₂-C₁₈-Fettsäuren)

2,5 Gew.-% Wasserglas

20,0 Gew.-% Zeolith NaA

15 3,5 Gew.-% Sokalan CP5 (Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer Na-Salz)

Rest anorganische Salze, Wasser und weitere Zusatzstoffe

In den Beispielen 1 bis 8 wurde in der P-freien Vergleichsrezeptur V1 jeweils ein Anteil von insgesamt 15,0 Gew.-%, bestehend aus 13,5 Gew.-% Natriumdodecylbenzolsulfonat und 1,5 Gew.-% C₁₆-C₁₈-Fettalkohol mit 5 bis 10 Mol Ethylenoxid, durch verschiedene und in den angegebenen Mischungsverhältnissen Aniontensid : Niotensid eingesetzte Tensidkombinationen ersetzt. Mischungen mit der Zusammen-

20 setzung (a) beinhalten in den Beispielen Dodecylbenzolsulfonat und C₁₆-C₁₈-Fettalkohol mit 5 bis 10 Mol Ethylenoxid. Die Mischungen im Versuch (b) enthalten die zu prüfenden Tensidgemische aus Aniontensid gemäß den Formeln (II) bis (V) und Alkylglykosid (I). Als Alkylglykosid wurde ein Kokosalkyl-Glucosid (C₁₂/C₁₄) verwendet.

25 Zusammensetzung (GC-Analyse): 62,8 Gew.-% Monoglucosid, 15,4 Gew.-% Diglucosid, 5,8 Gew.-% Triglucosid, 3 Gew.-% Restfettalkohol, 8 Gew.-% Polyglucose; Oligomerisierungsgrad x = 1,3.

1. Beispiel:

30

Tensidgemisch (a) aus 12,5 Gew.-% Fettalkoholethoxylat und 2,5 Gew.-% Dodecylbenzolsulfonat, Tensidgemisch (b) aus 12,5 Gew.-% (I) und 2,5 Gew.-% Alkylsulfat (II), bestehend aus einem Gemisch von C₁₂-C₂₂-Alkylsulfaten mit einer C-Kettenverteilung von 2 Gew.-% C₁₂, 10 Gew.-% C₁₄, 31 Gew.-% C₁₆, 21 Gew.-% C₁₈, 19 Gew.-% C₂₀ und 17 Gew.-% C₂₂. Im Falle der Fett-Pigment-Anschmutzungen wurden

35 Standard-Anschmutzungen verwendet.

Tabelle 1

% Remission bei Anschmutzungen						
Tensid-Gemisch	Fett-/Pigment	Fett-/Pigment-an Wolle	Kosmetik	Lippenstift	Make up	Mineralöl
V1	51,4	45,7	36,3	18,6	61,2	49,0
45 (a)	56,4	44,0	26,8	11,7	41,0	52,8
(b)	55,2	49,2	38,6	24,9	65,8	51,5

50 Die Remissionswerte wurden photometrisch ermittelt (Zeiß-Reflektometer, bei Lippenstift und Make up mit Y-Filter). Remissionsunterschiede von 2 % und mehr sind signifikant.

2. Beispiel:

55

Tensidgemisch (a) aus 12,5 Gew.-% Dodecylbenzolsulfonat und 2,5 Gew.-% Fettalkoholethoxylat, Tensidgemisch (b) aus 12,5 Gew.-% gesättigten α -Sulfoestern (III), bestehend aus einem Gemisch der Natriumsalze von α -Sulfotalgfettsäuremethylestern, und 2,5 Gew.-% (I).

Tabelle 2

% Remission bei Anschmutzungen			
Tensidgemisch	Fett-/Pigment	Fett-/Pigment	Mineralöl an Wolle
V1	49,5	44,9	42,3
(a)	55,0	48,0	45,0
(b)	60,0	48,9	47,4

3. Beispiel

Tensidgemisch (a) aus 7,5 Gew.-% Dodecylbenzolsulfonat und 7,5 Gew.-% Alkoholethoxylat, Tensidgemisch (b) aus α -Sulfoester (III) und Alkylglykosid (I) im gleichen Verhältnis.

Tabelle 3

% Remission bei Anschmutzungen			
Tensidgemisch	Fett-/Pigment	Kosmetik	Mineralöl
V1	44,4	33,8	43,5
(a)	49,5	37,5	42,3
(b)	59,0	38,1	50,3

4. Beispiel

Tensidgemisch (a) wie in Beispiel 1, Tensidgemisch (b) aus 2,5 Gew.-% α -Sulfoester (III) und 12,5 Gew.-% Alkylglykosid (I).

Tabelle 4

% Remission bei Anschmutzungen						
Tensidgemisch	Fett-/Pigment	Fett-/Pigment an Wolle	Kosmetik	Lippenstift	Make up	Mineralöl
V1	51,4	45,7	36,3	18,6	61,2	49,0
(a)	56,4	44,0	26,8	11,7	41,0	52,8
(b)	58,1	49,9	41,8	28,5	60,0	51,8

Unterschiedliche Remissionswerte für an sich gleiche Anschmutzungen bei gleichem Aniontensid/Niotensid-Verhältnis entstammen mehreren Wäschen mit verschiedenen anfänglichen Verschmutzungsgraden. Die Werte innerhalb einer Tabelle sind jedoch direkt miteinander vergleichbar.

5. Beispiel:

Tensidgemisch (a) wie in Beispiel 1, Tensidgemisch (b) aus 12,5 Gew.-% (I) und 2,5 Gew.-% eines sekundären Hydroxysulfonats des Ölsäureisobutylesters (IV) in Form des Na-Salzes.

Tabelle 5

% Remission bei Anschmutzungen				
Tensid-Gemisch	Fett-/Pigment an Wolle	Kosmetik	Lippenstift (Y-Filter)	Mineralöl
V1	45,7	36,3	18,6	49,0
(a)	44,0	26,8	11,7	52,8
(b)	48,1	39,6	28,5	49,9

6. Beispiel:

Tensidgemisch (a) wie in Beispiel 2, Tensidgemische (b) und (c) aus 2,5 Gew.-% (I) und 12,5 Gew.-% sekundären Dialkylethersulfaten (V) in Form der Na-Salze mit

(b) $R_5 = C_8H_{17}$

$R_6 = C_{10}H_{21}$

$n = 2$

$p = 4$

(c) $R_5 = CH_3$

$R_6 = C_{10}H_{21}$

$n = 2$

$p = 4$

Tabelle 6

% Remission bei Anschmutzungen				
Tensid-Gemisch	Fett-/Pigment	Lippenstift	Make Up	Mineralöl
V1	49,5	21,8	63,2	42,3
(a)	55,0	29,6	64,4	45,0
(b)	54,6	-	-	44,7
(c)	-	38,0	67,2	-

7. Beispiel

Beispiel 6 wurde mit einem Mischungsverhältnis in (a) und (b) von 7,5 Gew.-% zu 7,5 Gew.-% wiederholt.

Tabelle 7

Remission bei Anschmutzungen			
Tensid-Gemisch	Fett-/Pigment	Kosmetik	Mineralöl
V1	44,4	33,8	43,5
(a)	53,5	37,5	48,6
(b)	55,7	40,7	48,6

8. Beispiel

Beispiel 7 wurde mit einem Mischungsverhältnis in (a) und (b) von 12,5 Gew.-% Niotensid zu 2,5 Gew.-% Aniontensid wiederholt.

Tabelle 8

% Remission bei Anschmutzungen					
Tensidgemisch	Mineralöl	Fett-/Pigment	Fett-/Pigment (Wolle)	Kosmetik	Lippenstift
V1	51,4	45,7	36,3	18,6	49,0
(a)	56,4	44,0	26,8	11,7	52,8
(b)	56,2	48,8	41,6	29,2	50,2

Unterschiedliche Remissionswerte für an sich gleiche Anschmutzungen bei gleichem Aniontensid/Niotensid-Verhältnis entstammen mehreren Wäschen mit verschiedenen anfänglichen Verschmutzungsgraden. Jedoch sind Werte innerhalb einer Tabelle direkt miteinander vergleichbar.

9. Beispiel:

Tellerspülvermögen von Tensidgemische aus (I) und sekundären Dialkylethersulfaten (V)

Zur Prüfung der Reinigungsleistung wurden Untertassen mit jeweils 2 g einer mit Wasser verührten Mischanschmutzung aus Eiweiß, Fett und Kohlenhydraten überzogen. Dann wurden zum einen 8 l Leitungswasser (16 °d) und zum anderen 8 l enthärtetes Wasser (3 °d) von jeweils 45 °C in eine Schüssel gegeben. Zum Reinigen der beschmutzten Teller wurden 1,2 g eines Reinigungsmittels, bestehend aus einem Aniontensid gemäß Formel (V) (DAES) und/ oder einem gemäß Formel (I) verwendeten C₁₂/C₁₄-Alkylglucosid (APG), zugegeben und die Teller bis zum Verschwinden des Schaums der Lösung gewaschen. Das Mischungsverhältnis wurde - wie in Tabelle 9 angegeben - variiert.

Während DAES per se nur ein sehr mäßiges und APG per se nur ein mittleres Spülvermögen aufwies, führte eine Mischung beider Komponenten zu einer Wirkungssteigerung von maximal 100 %, bezogen auf allein verwendetes C₁₂/C₁₄-Alkylglucosid, wobei das Niveau des Standards Natriumdodecylbenzolsulfonat (ABS) erreicht wurde.

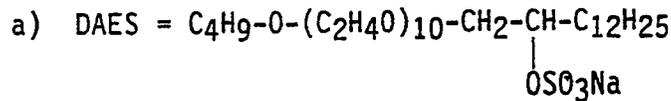
Temperatur: 45 °C

Aktivsubstanz: 0,15 g/l

Wasserhärte: 3 °d bzw. 16 °d

Tabelle 9: Spülvermögen von DAES/APG-Mischungen a)

DAES:APG	Anzahl gespülter Teller bei	
	3 °d	16 °d
100 : 0	1	1
90 : 10	2	2
75 : 25	3	3
50 : 50	5	5
25 : 75	8	7
10 : 90	10	7
0 : 100	5	7
ABS, 100 %	9	9



APG = C₁₂/C₁₄-Alkylglucosid (native Basis)

ABS = Natriumdodecylbenzolsulfonat

Ansprüche

1. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend ein Tensidgemisch aus

(A) einem Alkylglykosid

und

(B) einem anionischen Tensid

sowie weitere Bestandteile von festen oder flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylglykosid (A) der allgemeinen Formel (I) gehorcht,

RO-(G)_x (I)

in der R einen primären oder sekundären aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 C-

Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine von einem reduzierenden Saccharid abgeleitete Glykose-

Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10 liegt, das

anionische Tensid (B) mindestens ein Sulfat oder Sulfonat ist, das ganz oder überwiegend aus

(a) R₁-OSO₃M (II),

