



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 457 965 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- 49 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **21.06.95** 51 Int. Cl.⁸: **C11D 10/04**
21 Anmeldenummer: **90124032.5**
22 Anmeldetag: **13.12.90**

54 **Schwachschäumende Maschinen-Waschmittel.**

30 Priorität: **25.05.90 DE 4016819**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.11.91 Patentblatt 91/48

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
21.06.95 Patentblatt 95/25

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE

56 Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 070 075
DE-A- 3 702 286
GB-A- 2 206 602
US-A- 4 483 787

73 Patentinhaber: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**
D-45764 Marl (DE)

72 Erfinder: **Balzer, Dieter, Dr.**
Talstrasse 21
W-4358 Haltern (DE)

EP 0 457 965 B1

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

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft schwachschäumende flüssige oder pulverförmige Zubereitungen zum Waschen von Textilien, deren Tenside weitestgehend aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden.

5 Flüssige Waschmittel bestehen heute vor allem aus anionischen Tensiden, insbesondere Alkylbenzolsulfonat, Fettalkoholoxethylat und Seife, wohingegen Waschpulver neben den Tensiden Alkylbenzolsulfonat und Fettalkoholoxethylat als wesentliche Wirkstoffe noch Buildersubstanzen, Bleichmittel und andere Elektrolyte enthalten. Gemeinsam ist flüssigen und pulverförmigen Waschmittelformulierungen, daß als Tenside insbesondere solche auf petrochemischer Basis eingesetzt werden.

10 Im Hinblick auf die zukünftige Rohstoffsituation (Erdölverknappung) ist diese petrochemische Basis ein erheblicher Nachteil. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die biologische Abbaubarkeit dieser Tenside nicht das entsprechende Niveau von Tensiden auf nativer Basis erreicht.

Aufgabe der Erfindung war es daher, eine Tensidkombination für schwachschäumende Waschmittel zu finden, die weitestgehend aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden, die hervorragend biologisch abbaubar sind und sehr gute Waschergebnisse erzielen.

15 Diese Aufgabe wurde gelöst durch eine Tensidkombination, die im wesentlichen aus Alkylpolyglycosiden, Ethercarboxylaten und Seife besteht.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein schwachschäumendes, flüssiges oder pulverförmiges Maschinen-Waschmittel, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß der tensidische Anteil aus

20 5 bis 30 % Alkylpolyglycosid,
5 bis 30 % Fettalkoholethercarboxylat,
5 bis 30 % Seife und
0 bis 3 % anderen Tensiden

besteht.

25 Überraschenderweise wurde gefunden, daß mit den erfindungsgemäßen Kombinationen sehr gute Waschergebnisse erzielt werden.

Die Verwendung von Alkylpolyglycosid in Kombination mit anionischen Tensiden ist bekannt. So erwähnt bereits die DE-OS 593 422 die wascheffektverstärkende Wirkung von Alkylglycosid bei Seifen. Spätere Schriften wie EP-A 0 075 994, 0 105 556, 0 199 765 oder DE-OS 37 02 286 beschreiben den Einsatz von Alkylpolyglycosiden in Kombination mit einer Reihe bekannter anionischer Tenside in Waschmitteln. Im Vordergrund steht dabei jeweils das mengenmäßig bedeutendste Tensid Alkylbenzolsulfonat.

30 Die Verwendung in Waschmitteln von carboxymethylierten Fettalkoholoxethylaten, die eine Untergruppe der Ethercarboxylate darstellen, ist aus DE-OSS 23 27 234 und 33 20 340 bekannt; neu hingegen ist der Einsatz von Bisalkanolalkoxylatacetaten, die ebenfalls eine Untergruppe der Ethercarboxylate sind. Ebenso unbekannt ist die Verwendung der Ethercarboxylate im Zusammenhang mit Alkylpolyglycosiden in Waschmitteln.

35 Weitere Bestandteile in Abhängigkeit vom Aggregationszustand (flüssige oder pulverförmige Formulierungen) sind weitere Tenside in kleinen Mengen, Komplexbildner, Bleichmittel, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren, Stabilisatoren, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Elektrolyte, hydrotrope Substanzen, Löslichkeitsvermittler, etc.

Alkylpolyglykoside

Erfindungsgemäß eingesetzte Alkylpolyglycoside genügen der Formel I

45
$$R-O-Z_n \quad I,$$

in der R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Gemische davon und Z_n für einen Polyglycosylrest mit

50 $n = 1,0$ bis 3 Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Gemische davon stehen. Bevorzugt werden Alkylpolyglycoside mit Fettalkylresten mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen sowie einem Polyglycosylrest von $n = 1,1$ bis 2. Besonders bevorzugt werden Alkylpolyglucoside.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Alkylpolyglycoside können nach bekannten Verfahren auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt werden. Beispielsweise wird Dextrose in Gegenwart eines sauren Katalysators mit n-Butanol zu Butylpolyglycosidgemischen umgesetzt, welche mit langkettigen Alkoholen ebenfalls in Gegenwart eines sauren Katalysators zu den gewünschten Alkylpolyglycosidgemischen umglycosidiert werden. Oder Dextrose wird unmittelbar mit dem gewünschten langkettigen Alkohol umgesetzt.

Die Struktur der Produkte ist in bestimmten Grenzen variierbar. Der Alkylrest R wird durch die Auswahl des langkettigen Alkohols festgelegt. Günstig aus wirtschaftlichen Gründen sind die großtechnisch zugänglichen Tensidalkohole mit 10 bis 18 C-Atomen, insbesondere native Fettalkohole aus der Hydrierung von Fettsäuren bzw. Fettsäurederivaten. Verwendbar sind auch Ziegleralkohole oder Oxoalkohole.

5 Der Polyglycosylrest Z_n wird einerseits durch die Auswahl des Kohlenhydrats und andererseits durch die Einstellung des mittleren Polymerisationsgrads n z. B. nach DE-OS 19 43 689 festgelegt. Im Prinzip können bekanntlich Polysaccharide, z. B. Stärke, Maltodextrine, Dextrose, Galaktose, Mannose, Xylose, etc. eingesetzt werden. Bevorzugt sind die großtechnisch verfügbaren Kohlenhydrate Stärke, Maltodextrine und besonders Dextrose. Da die wirtschaftlich interessanten Alkylpolyglycosidsynthesen nicht regio- und stereo-
10 selektiv verlaufen, sind die Alkylpolyglycoside stets Gemische von Oligomeren, die ihrerseits Gemische verschiedener isomerer Formen darstellen. Sie liegen nebeneinander mit α - und β -glycosidischen Bindungen in Pyranose- und Furanoseform vor. Auch die Verknüpfungsstellen zwischen zwei Saccachridresten sind unterschiedlich.

Erfindungsgemäß eingesetzte Alkylpolyglycoside lassen sich auch durch Abmischen von Alkylpolyglycosiden mit Alkylmonoglycosiden herstellen. Letztere kann man z. B. nach EP-A 0 092 355 mittels polarer Lösemittel, wie Aceton, aus Alkylpolyglycosiden gewinnen bzw. anreichern.

Der Glycosidierungsgrad wird zweckmäßigerweise mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmt.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten 5 bis 30 % Alkylpolyglykosid, vorzugsweise 7 bis 20 %.

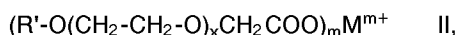
Im Vergleich zu fast allen anderen in Waschmitteln eingesetzten Tensiden gelten die Alkylpolyglycoside
20 als überaus umweltverträglich. So liegt der mittels Kläranlagen-Simulationsmodell/DOC-Analyse bestimmte biologische Abbaugrad für die erfindungsgemäßen Alkylpolyglycoside bei 96 ± 3 %. Diese Zahl ist vor dem Hintergrund zu sehen, daß bei diesem Testverfahren (Totalabbau) bereits ein Abbaugrad > 70 % die Substanz als gut abbaubar indiziert.

Auch die akute orale Toxizität LD 50 (Ratte) mit $> 10\,000$ mg/kg sowie die aquatische Toxizität LC 50 (Goldorfe) mit ca. 12 mg/l und EC 50 (Daphnien) mit 30 mg/l liegen um den Faktor 3 bis 5 günstiger als die entsprechenden Werte der heute wichtigsten Tenside. Ähnliches gilt für die Haut- und Schleimhautverträglichkeit.

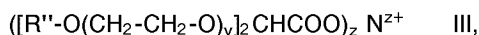
Fettalkoholethercarboxylate

30

Fettalkoholethercarboxylate sind Verbindungen entweder der Formel II



35 in der R' ein linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18, Kohlenstoffatomen, x 1 bis 40, vorzugsweise 3 bis 30, m 1 oder 2 und M Wasserstoff, Alkali, Erdalkali, Ammonium oder Alkanolammonium ist, oder III



40

in der R'' einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18, Kohlenstoffatomen, y 1 bis 4, vorzugsweise 3 bis 30, z 1 oder 2 und M H, Alkali, Erdalkali, Ammonium oder Alkanolammonium bedeuten.

Verbindungen entsprechend Formel II nennt man carboxymethylierte Oxethylate, die entsprechend
45 Formel III Bisfettalkoholethoxylatacetate.

Die carboxymethylierten Oxethylate kann man nach DE-OS 24 18 444 bzw. EP-A 0 106 018 durch Umsetzung von Oxethylaten der Formel $\text{R}'-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$ mit Chloressigsäure oder einem Salz der Chloressigsäure in Gegenwart von Alkalihydroxid oder anderen Basen herstellen. Aber auch andere Herstellungsverfahren z. B. mittels katalytischer Oxydation entsprechend EP-A 0 018 681 bzw. 0 039 111
50 sind geeignet.

Bisfettalkoholethoxylatacetate lassen sich z. B. nach DE-OS 39 02 663 aus Oxethylaten und Dichloressigsäure herstellen.

Entsprechende Alkohole zur Herstellung der Fettalkoholethercarboxylate sind vorzugsweise Fettalkohole oder Ziegleralkohole, in Ausnahmefällen auch Oxoalkohole. Die sich an die Oxethylierung anschließende Carboxymethylierung kann bei entsprechender Fahrweise vollständig sein, so daß die Fettalkoholethercarboxylate rein anionische Tenside sind. Alternativ bei nicht vollständiger Carboxymethylierung enthalten die
55 Produkte gewisse Mengen nicht-umgesetztes Oxethylat. Mit den Formeln II und III ist daher meist ein Gemisch mit unterschiedlichen Mengen an nicht umgesetzten Oxethylaten gemeint. Demgemäß läßt sich

ein Umsetzungsgrad definieren. Bevorzugt wird ein Umsetzungsgrad zwischen 70 und 100 %.

Auch die Fettalkoholethercarboxylate sind sehr umweltverträgliche Tenside. So wurden mittels Kläranlagen-Simulationsmodell/DOC-Analyse biologische Abbauraten oberhalb 90 % festgestellt. Die akute orale Toxizität LD 50 (Ratte) sowie die aquatische Toxizität LC 50 (Goldorfe) sind etwa ebenso günstig wie die der Alkylpolyglucoside. Ähnliches gilt auch für die Haut- und Schleimhautverträglichkeit.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten 5 bis 30 % Fettalkoholethercarboxylate, die auch Gemische sein können. Bevorzugt wird ein Gehalt von 7 bis 20 % Fettalkoholethercarboxylat.

Seife

Erfindungsgemäße fettsaure Salze bzw. ihre Säuren entsprechen der Formel IV

$R'''COOP$ IV,

in der R''' einen gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen und P Wasserstoff, Alkali, Ammonium oder Alkanolammonium bedeuten.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten 5 bis 30 %, vorzugsweise 7 bis 20 % Seife, die meist ein Gemisch von verschiedenen Komponenten sein wird.

Weitere tensidische Bestandteile

Erfindungsgemäß einzusetzen sind bis zu 3 % weitere anionische, nichtionische, zwitterionische und ampholytische Tenside. Insbesondere sind dies Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, α -Sulfofettsäureester, Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Sulfobernsteinsäureester, Alkanoloxethylate, Fettsäurealkanolamide, Amminoxide, Betaine, Sulfobetaine usw.

Weitere nicht-tensidische Bestandteile

Als nichttensidische Bestandteile sind in erster Linie Builder zu nennen. Erfindungsgemäß verwendet werden wasserlösliche Builder wie unterschiedliche Polyphosphate, Phosphonate, Carbonate, Polycarboxylate, Citrate, Polyacetate wie NTA und EDTA usw. bzw. deren Gemische. Diese Verbindungen werden gewöhnlich als Alkalisalze, vorzugsweise als Natriumsalze eingesetzt. Obwohl nicht komplexierend ist auch Natriumsulfat hier zu nennen. Ebenfalls erfindungsgemäß ist die Verwendung von wasserunlöslichen Buildern, wie Alumosilikaten geeigneter Teilchengröße (vgl. EP-A 0 075 994). Die Konzentration der Builder im Waschmittel beträgt 0 bis 70 %, vorzugsweise 0 bis 50 %.

Erfindungsgemäß eingesetzt werden ferner Bleichmittel wie Natriumperborat gegebenenfalls kombiniert mit Bleichaktivatoren wie Tetraacetylenhendiämin etc. oder Percarbonat; in Frage kommen natürlich auch andere Bleichmittel (vgl. K. Engel, Tenside Surfactants 25, S. 21 (1988)). Die Konzentration der Bleichmittel beträgt 0 bis 40 %, vorzugsweise 0 - 30 %.

Erfindungsgemäß einzusetzen sind ggf. Stellmittel wie niedermolekulare 1- oder 2-wertige Alkohole, Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, Hydrotropica wie Alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkylrest, Alkanolamine oder Harnstoff, Enzyme wie insbesondere Proteasen sowie Enzymstabilisatoren, Korrosionsinhibitoren wie Alkalisilikate, optische Aufheller insbesondere auf Stilben- und Pyrazolinbasis, Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren wie z. B. Carboxymethylcellulose, Parfümöle, Farbstoffe und weitere für flüssige bzw. pulverförmige Waschmittel übliche Inhaltsstoffe.

Die Gesamteinsatzkonzentration in den erfindungsgemäßen Maschinen-Waschmitteln beträgt für den tensidischen Anteil 0,3 - 20 g/l. Bevorzugt werden 0,5 - 10 g/l.

Beispiele

Durch die nachfolgenden Beispiele wird die Erfindung erläutert. Die in Tab. 1 und 2 aufgeführten Flüssigwaschmittelformulierungen enthalten außer den genannten, erfindungsgemäß verwendeten tensidischen Bestandteilen jeweils 6 % Triethanolamin, 12 % Ethanol, 6 % 1,2-Propylenglykol und Wasser ad 100 %.

Das Schaumvermögen wurde entsprechend DIN 53 902, Teil 1, bestimmt. Die Konzentration an waschaktiver Substanz betrug jeweils 1 g/l, registriert wurde das Schaumvolumen nach 5 Minuten. Das Waschvermögen wurde sowohl in der Linitestlaborwaschmaschine (d. h. bei mäßiger mechanischer Belastung) als auch in einer normalen Haushaltsmaschine gemessen. Als Modellgewebe dienten 11 x 18 cm

große Lappen aus WFK-Testgewebe mit Hautfett-Pigmentanschmutzung: Polyester (PE), Mischgewebe (MG) und Baumwolle (BW), als Wasser Trinkwasser (13 °dH). Polyester wurde bei 30 °C, Mischgewebe und Baumwolle bei 60 °C gewaschen. Bei der Linitestlaborwaschmaschine lag die Wirkstoffkonzentration bei 1 g/l, bei der Haushaltswaschmaschine bei 5 g/l, der pH jeweils bei etwa 7, das Flottenverhältnis bei etwa 1 : 60 bzw. 1 : 4, die Waschzeiten in beiden Fällen betragen etwa 30 Minuten.

Bei der Linitestmaschine wurde der Waschvorgang nach jeweiligem Spülen 2 mal wiederholt. Die Waschwerte nach dem Trocknen der Gewebe wurden - wie üblich - spektralphotometrisch relativ zu einem Weißstandard (Datacolor, 560 nm) gemessen.

10 Flüssige Formulierungen:

Tab. 1 und 2 zeigen den Vergleich der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Waschmittel als Flüssigformulierung mit denen anderer bekannter Kombinationen sowie eines flüssigen Markenwaschmittels, bei dem man eine Rezepturoptimierung voraussetzen kann.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tab. 1: Flüssigwaschmittel auf Basis carboxymethylierter Oxethylate/Alkylpolyglucosid/Seife

Beispiel-Nr.								
Tenside	1(V)	2(V)	3	4	5	6	7	8(V)
C ₁₀ C ₁₃ ABS-Na	15	-	-	-	-	-	-	flüs-
C ₁₃ C ₁₇ PS-Na	-	15	-	-	-	-	-	siges
C ₁₂ C ₁₄ (EO) ₄ cm*0.93	-	-	15	-	-	15	-	Mar-
C ₁₂ C ₁₄ (EO) ₆ cm0.93	-	-	-	15	-	-	15	ken-
C ₁₂ C ₁₄ (EO) ₈ cm0.91	-	-	-	-	15	-	-	wasch-
C ₁₂ C ₁₄ G _{1.2} **	15	15	15	15	15	-	-	mit-
C ₁₂ C ₁₃ G _{1.7} Seife***	-	-	-	-	-	15	15	tel
Seife***	10	10	10	10	10	10	10	
Ergebnisse								
Klarpunkt (°C):	+1	-2	2	1	3	-1	-1	-
Viskosität 25 °C (mPas):	68	55	68	72	71	66	70	90
Schäumvermögen (60 °C) DIN:	120	150	50	55	45	50	40	30
Waschvermögen (Remission (%))								
Linitest:								
PE 30 °C	6	8	15	11	11	15	15	11
MG 60 °C	11	12	26	27	24	24	22	17
BW 60 °C	22	26	46	45	45	46	50	39
Waschmaschine:								
MG 60 °C	31	29	58	54	-	53	55	54

ABS-Na ≙ Alkylbenzolsulfonat-Na-Salz

PS-Na ≙ Paraffinsulfonat-Na-Salz

(V) ≙ Vergleichsbeispiel

* ≙ Kurzformel für carboxymethylierte C₁₂C₁₄-Fettalkoholoxethylate mit 4 mol Ethylenoxid/mol, Umsetzungsgrad 93 %

** ≙ C₁₂C₁₄-Alkylpolyglucosid mit einem Glucosidierungsgrad von 1.2

*** ≙ Kokosfettsäure (neutralisiert mit Triethanolamin)

- ≙ nicht gemessen

Tab. 2: Flüssigwaschmittel auf Basis Bisalkanoloxethylacetat/
Alkylpolyglucosid/Seife

Beispiel- Nr.						
Tensid	9	10	11	12	13	14
Bis(C ₁₂ C ₁₄ (EO) ₆) _{ac} [*] 0.84	15	-	-	15	-	7.5
Bis(C ₁₂ C ₁₄ (EO) ₈) _{ac} 0.83	-	15	-	-	-	7.5
Bis(C ₁₀ C ₁₈ (EO) ₆) _{ac} 0.82	-	-	15	-	-	-
Bis(C ₁₆ C ₁₈ (EO) ₈) _{ac}	-	-	-	-	15	-
C ₁₂ C ₁₄ G _{1.2} ^{**}	15	15	15	-	-	-
C ₁₂ C ₁₃ G _{1.7}	-	-	-	15	15	15
Seife ^{***}	10	10	10	10	10	10
Ergebnisse						
Klarpunkt (°C):	2	1	2	-1	0	1
Viskosität 25 °C (mPas):	100	90	140	120	150	110
Schäumvermögen (60 °C):	20	30	20	30	20	20
Waschvermögen (Remission (%))						
Linitest:						
PE 30 °C	11	12	11	16	13	15
MG 60 °C	21	26	22	19	17	18
BW 60 °C	40	40	41	40	39	40
Waschmaschine:						
MB 60 °C	-	59	54	59	-	58

* $\hat{=}$ Kurzformel für Bis C₁₂C₁₄-Alkanoloxethylacetat mit 6 mol Ethylenoxid/mol, Umsetzungsgrad 84 %

** $\hat{=}$ C₁₂C₁₄-Alkylpolyglucosid mit einem Glucosidierungsgrad von 1.2

*** $\hat{=}$ Kokosfettsäure (neutralisiert mit Triethanolamin)

- $\hat{=}$ nicht gemessen

Klarpunkt und Viskosität entsprechen völlig dem für flüssige Waschmittel marktüblichen Standard. Das Schäumvermögen der erfindungsgemäßen Formulierungen zeigt - ohne weitere regulierende Additive - sehr günstige Werte. Insbesondere gilt dies für das Waschvermögen. Die erfindungsgemäßen Formulierungen verhalten sich hier weit effektiver als andere bekannte Kombinationen, deren tensidischer Anteil ebenfalls aus anionischem Tensid, Alkylpolyglucosid und Seife besteht (Vergleichsbeispiele 1 und 2).

Pulverformulierungen:

Tab. 3 zeigt den Vergleich der Eigenschaften von erfindungsgemäßen pulverigen Waschmittelformulierungen mit denen einer bekannten Kombination bzw. eines Markenwaschmittels. Schüttdichte, Schüttwinkel und Schäumvermögen wurden nach DIN-Methoden bestimmt. Eine Abschätzung der Löslichkeit gelingt
5 mittels zeitlicher Auftragung der elektrischen Leitfähigkeit, wobei als Meßwert 80 % einer mittleren Endleitfähigkeit beim Auflösen von 1 g Pulver in 800 ml Trinkwasser (13 °dH) genommen wurde. Die Meßwerte beinhalten einen Fehler von $\pm 5\%$.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tab. 3: Pulverwaschmittel auf Basis carboxymethylierter Oxethylate/Alkylpolyglucosid/Seife

Beispiel- Nr.						
Tenside	15(V)	20(V)	16	17	18	19
$C_{12}C_{14}(EO)_4^{cm}0.93^*$	-	pulver-	3	-	-	-
$C_{12}C_{14}(EO)_6^{cm}0.93^*$	-	förmig-	-	3	-	-
Oceno ^R 80/85(EO) ₆ ^{cm} 0.92	-	ges	-	-	3	3
$C_{12}C_{14}G_{1.2}^*$	4	Marken-	4	4	4	-
$C_{12}C_{13}G_{1.7}^*$	-	wasch-	-	-	-	4
$C_{10}C_{13}$ -ABS-Na Seife **	3	mittel	-	-	-	-
	5		5	5	5	5
Ergebnisse						
Schüttdichte g/l:	760	460	780	820	790	800
Schüttwinkel (ctg α):	1.5	1.5	1.4	1.5	1.4	1.4
Löslichkeit (min.):	14	14	16	17	14	16
Schäumvermögen (ml): (60°C) DIN nach						
30 sec.	120	160	150	140	100	100
300 sec.	30	20	30	30	40	20
Waschvermögen (Remission (%))						
Linitest:						
PE 20 °C	8	9	10	11	9	12
MG 60 °C	14	17	18	18	17	19
BW 60 °C	31	37	38	39	38	40
Waschmaschine:						
MG 60 °C	33	42	43	45	42	43

ABS-Na $\hat{=}$ Alkylbenzolsulfonat-Na-Salz(V) $\hat{=}$ Vergleichsbeispiel

* vgl. Tab. 1,

** 90 Teile Rindertalg, 10 Teile Kokosöl mit NaOH verseift

Abgesehen von einer wesentlich höheren Schüttdichte, typisch für agglomerierte Waschpulver im Vergleich zu dem sprühgetrockneten Markenprodukt (Beispiel 20) verhalten sich die erfindungsgemäßen Pulver sehr ähnlich und in ihren Waschwerten besser. Deutlich sind auch hier wieder die im Gegensatz zu bekannten Formulierungen (Beispiel 15) mit anionischen Tensiden stark verbesserten Wascheffekten.

Patentansprüche

1. Schwachschäumendes, flüssiges oder pulverförmiges Maschinen-Waschmittel, dadurch gekennzeichnet,
 5 daß der tensidische Anteil aus
 5 bis 30 % Alkylpolyglycosid,
 5 bis 30 % Fettalkoholethercarboxylat,
 5 bis 30 % Seife und
 0 bis 3 % anderen Tensiden
 10 besteht.

2. Schwachschäumendes, flüssiges oder pulverförmiges Maschinen-Waschmittel nach Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß das Alkylpolyglycosid der Formel I
 15

$$R-O-Z_n \quad I$$

entspricht, wobei R einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 10 bis
 18 Kohlenstoffatomen oder Gemische davon und Z_n ein Polyglycosylradikal mit $n = 1$ bis 3 Hexose-
 20 oder Pentoseeinheiten oder Mischungen davon bedeuten.

3. Schwachschäumendes, flüssiges oder pulverförmiges Maschinen-Waschmittel nach den Ansprüchen 1
 und 2,
 dadurch gekennzeichnet,
 25 daß das Alkylpolyglycosid ein Fettalkoholpolyglucosid mit
 $n = 1.1$ bis 2 ist.

4. Schwachschäumendes, flüssiges oder pulverförmiges Maschinen-Waschmittel nach den Ansprüchen 1
 bis 3,
 30 dadurch gekennzeichnet,
 daß das Fettalkoholethercarboxylat der Formel II oder III

$$[R'-O(CH_2-CH_2-O)_xCH_2COO]_m M^{m+} \quad II$$

$$35 \quad ([R''-O(CH_2-CH_2-O)_y]_2CHCOO)_z N^{z+} \quad III$$

entspricht, in der R' und R'' gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte Alkylreste mit 8 bis 22
 Kohlenstoffatomen, x und y 1 bis 40, m und z 1 oder 2 sowie M und N Wasserstoff, Alkali, Erdalkali,
 40 Ammonium oder Alkanolammonium bedeuten.

5. Schwachschäumendes, flüssiges oder pulverförmiges Maschinen-Waschmittel nach Anspruch 4,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß das Fettalkoholethercarboxylat ein carboxymethyliertes Fettalkoholoxethylat entsprechend Formel II
 ist, in der R' 10 bis 18 Kohlenstoffatome, $x = 3 - 20$, $m = 1$ und M Natrium, Kalium, Ammonium oder
 45 Alkanolammonium bedeuten.

6. Schwachschäumendes, flüssiges oder pulverförmiges Maschinen-Waschmittel nach den Ansprüchen 1
 bis 5,
 50 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Seife der Formel IV

$$R'''COOP \quad IV$$

entspricht, in der R''' einen gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und
 55 P Wasserstoff, Alkali, Ammonium oder Alkanolammonium bedeuten.

7. Schwachschäumendes, flüssiges oder pulverförmiges Maschinen-Waschmittel nach den Ansprüchen 1
 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,
daß als nichttensidische Bestandteile Builder, Bleichmittel, Stellmittel, Enzyme, Stabilisatoren, Vergrauungsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, optische Aufheller, Farbstoffe, Parfümöle und ggf. weitere Additive enthalten sind.

5

8. Schwachschäumendes, flüssiges oder pulverförmiges Maschinen-Waschmittel nach den Ansprüchen 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Konzentration des tensidischen Anteils 0,3 - 20 g/l beträgt.

10

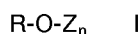
Claims

1. A low-foaming, liquid or pulverulent detergent for machines, characterized in that the surfactant content consists of
5 to 30% of alkyl polyglycoside,
5 to 30% of fatty alcohol ether-carboxylate,
5 to 30% of soap and
0 to 3% of other surfactants.

15

2. A low-foaming, liquid or pulverulent detergent for machines according to claim 1, characterized in that the alkyl polyglycoside corresponds to the formula I

20



25

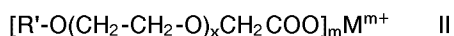
wherein R denotes a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl radical having 10 to 18 carbon atoms or mixtures thereof and Z_n denotes a polyglycosyl radical, where $n = 1$ to 3 hexose or pentose units or mixtures thereof.

3. A low-foaming, liquid or pulverulent detergent for machines according to either of claims 1 and 2, characterized in that the alkyl polyglycoside is a fatty alcohol polyglucoside where $n = 1.1$ to 2.

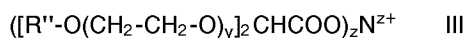
30

4. A low-foaming, liquid or pulverulent detergent for machines according to any of claims 1 to 3, characterized in that the fatty alcohol ether-carboxylate corresponds to the formula II or III

35



40



in which R' and R'' denote saturated or unsaturated, linear or branched alkyl radicals having 8 to 22 carbon atoms, x and y denote 1 to 40, m and z denote 1 or 2 and M and N denote hydrogen, an alkali metal, an alkaline earth metal, ammonium or alkanolammonium.

45

5. A low-foaming, liquid or pulverulent detergent for machines according to claim 4, characterized in that the fatty alcohol ether-carboxylate is a carboxymethylated fatty alcohol oxyethylate corresponding to formula II, in which R' denotes 10 to 18 carbon atoms, $x = 3 - 20$, $m = 1$ and M denotes sodium, potassium, ammonium or alkanolammonium.

50

6. A low-foaming, liquid or pulverulent detergent for machines according to any of claims 1 to 5, characterized in that the soap corresponds to the formula IV

55



in which R''' denotes a saturated or unsaturated alkyl radical having 8 to 22 carbon atoms and P

denotes hydrogen, an alkali metal, ammonium or alkanolammonium.

7. A low-foaming, liquid or pulverulent detergent for machines according to any of claims 1 to 6, characterized in that
 5 it contains builders, bleaching agents, standardizing agents, enzymes, stabilizers, greying inhibitors, corrosion inhibitors, optical brighteners, dyestuffs, perfume oils and if desired further additives as non-surfactant constituents.
8. A low-foaming, liquid or pulverulent detergent for machines according to any of claims 1 to 7,
 10 characterized in that the concentration of the surfactant content is 0.3 - 20 g/l.

Revendications

- 15 1. Détergent pour machine, liquide ou en poudre, peu moussant, caractérisé en ce que la partie tensioactive est constituée de 5 à 30 % d'un alkylpolyglycoside, de 5 à 30 % d'un carboxylate d'alcool gras polyéthoxylé, de 5 à 30 % de savon, et
 20 de 0 à 3 % d'autres tensioactifs.

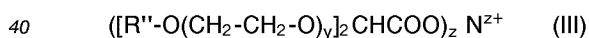
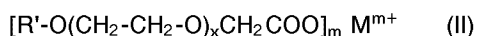
2. Détergent pour machine, liquide ou en poudre, peu moussant, selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alkylpolyglycoside a la formule (I)



dans laquelle R est un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée, saturé ou insaturé, ayant de 10 à 18 atomes de carbone, ou leurs mélanges, et Z_n est un radical polyglycosyle comportant $n = 1$ à 3 motifs hexose ou pentose, ou leurs mélanges.

- 30 3. Détergent pour machine, liquide ou en poudre, peu moussant, selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'alkylpolyglycoside est un polyglucoside d'alcool gras dans lequel n vaut de 1,1 à 2.

- 35 4. Détergent pour machine, liquide ou en poudre, peu moussant, selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le carboxylate d'alcool gras polyéthoxylé correspond a la formule (II) ou (III)



où R' et R'' sont des radicaux alkyle à chaîne droite ou ramifiée, saturés ou insaturés, ayant de 8 à 22 atomes de carbone, x et y valent 1 à 40, m et z valent 1 ou 2, et M et N sont chacun un hydrogène ou un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, l'ammonium ou un alcanolammonium.

- 45 5. Détergent pour machine, liquide ou en poudre, peu moussant, selon la revendication 4, caractérisé en ce que le carboxylate d'alcool gras polyéthoxylé est un produit d'éthoxylation carboxy-méthylé d'un alcool gras de formule (II) dans laquelle R' a de 10 à 18 atomes de carbone, x vaut de 3 à 20, m = 1 et M est le sodium, le potassium, l'ammonium ou un alcanolammonium.

- 50 6. Détergent pour machine, liquide ou en poudre, peu moussant, selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le savon a la formule (IV)



dans laquelle R''' est un radical alkyle saturé ou insaturé ayant de 8 à 22 atomes de carbone, et P est un hydrogène, un métal alcalin, l'ammonium ou un alcanolammonium.

EP 0 457 965 B1

7. Détergent pour machine, liquide ou en poudre, peu moussant, selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il contient, en tant que constituants non tensio-actifs, des adjuvants des agents de blanchiment, des agents de coupage, des enzymes, des stabilisants, des inhibiteurs de grisaillement, des inhibiteurs de corrosion, des azurants optiques, des colorants, des huiles parfumantes et éventuellement d'autres additifs.

5

8. Détergent pour machine, liquide ou en poudre, peu moussant, selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la concentration de la partie tensioactive est de 0,3 à 20 g/l.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55