

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 490 040 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91117180.9**

51 Int. Cl.⁵: **C11D 1/66, C11D 10/04**

22 Anmeldetag: **09.10.91**

30 Priorität: **08.12.90 DE 4039223**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.06.92 Patentblatt 92/25

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

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

72 Erfinder: **Der Erfinder hat auf seine Nennung**
verzichtet

54 **Flüssiges Waschmittel.**

57 Flüssige Waschmittel bestehen heute im tensidischen Anteil hauptsächlich aus Tensiden auf petrochemischer Basis; die biologische Abbaubarkeit sowie die Ökotoxizität entspricht meist nicht den Tensiden auf nativer Rohstoffbasis. Es wird daher eine Mischung für flüssige Waschmittel vorgeschlagen, die einen sehr hohen Anteil an Tensiden aus nachwachsenden Rohstoffen enthält; die Waschergebnisse und biologische Abbaubarkeit sind hervorragend.

Die erfindungsgemäßen Mischungen bestehen aus Fettalkoholoxethylat, Seife und Aniontensid sowie Alkylpolyglycosid.

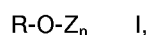
EP 0 490 040 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft flüssige Zubereitungen zum Waschen von Textilien. Flüssige Waschmittel bestehen heute vor allem aus anionischen Tensiden, insbesondere Alkylbenzolsulfonat, Fettalkoholoxethylat und Seife. Diese in Waschmittelformulierungen üblichen Tenside basieren hauptsächlich auf petrochemischer Basis. Im Hinblick auf die zukünftige Rohstoffsituation (Erdölverknappung) ist diese petrochemische Basis ein erheblicher Nachteil. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß biologische Abbaubarkeit und Ökotoxizität dieser Tenside häufig nicht das entsprechende Niveau von Tensiden auf nativer Basis erreichen.

Aufgabe der Erfindung war es daher, eine Tensidmischung für flüssige Waschmittel aufzufinden, die einen hohen Anteil an Tensiden enthält, die aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden; hierbei war neben hervorragenden Waschergebnissen hohe biologische Abbaubarkeit gefordert.

Diese Aufgabe wurde gelöst durch eine Mischung, die neben Fettalkoholoxethylat und Seife sowie geringen Mengen Aniontensid 3 bis 30 % Alkylpolyglycosid enthält.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein flüssiges Waschmittel enthaltend 3 - 30 Gew.-% Alkylpolyglycosid der Formel I



in der R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Gemische davon und Z_n für einen Polyglycosylrest mit $n = 1,0$ bis 1,4 Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Gemische davon stehen,

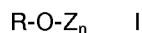
0 - 7 Gew.-%	Aniontensid,
11 - 30 Gew.-%	Fettalkoholoxethylat und
5 - 30 Gew.-%	Seife.

In der EP-0 075 994, EP-0 075 995 und EP-0 075 996 werden Tensidmischungen beansprucht, die neben APG anionische und nichtionische Tenside enthalten, wobei allerdings der Glycosidierungsgrad des APG's $\geq 1,5$ ist. Die DE-37 02 286 beansprucht Alkylpolyglycoside neben anionischen und nichtionischen Tensiden als Waschmittel mit den Einschränkungen, daß der anionische Anteil < 50 % der des Oxethylats sein soll. In der EP-0 199 765 werden Alkylpolyglycosidmischungen mit anionischen und nichtionischen Tensiden beschrieben, wobei der Gehalt an nichtionischen Tensiden ≤ 10 % betragen soll und der Glycosidierungsgrad des Alkylpolyglycosides $\leq 1,4$ ist. Die Broschüre "Henkel APG, Alkylpolyglycoside" (1990) empfiehlt Rezepturen für flüssige Waschmittel die entsprechend der EP-0 199 765 Gehalte für Oxethylate ≤ 10 % enthalten, wohingegen der Gehalt an Alkylbenzolsulfonat jeweils 13 Gew.-% beträgt.

Es wurde nun überraschend festgestellt, daß die erfindungsgemäße Formulierung bei äußerst geringem Aniontensidgehalt hervorragende Waschergebnisse liefert.

Alkylpolyglycoside

Erfindungsgemäß eingesetzte Alkylpolyglycoside genügen der Formel I,



in der R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Gemische davon und Z_n für einen Polyglycosylrest mit $n = 1,0$ bis 1,4 Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Gemische davon stehen.

Bevorzugt werden Alkylpolyglycoside mit Alkylresten mit 9 bis 16 Kohlenstoffatomen sowie einem Polyglycosylrest von $n = 1,1$ bis 1,4. 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 Alkohole mit 8 bis 18 C-Atomen insbesondere native Alkohole aus der Hydrierung von Carbonsäuren bzw. Carbonsäurederivaten. Verwendbar sind auch Ziegleralkohole oder Oxoalkohole.

Die Polyglycosylreste Z_n werden 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 stereoselektiv 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 3 bis 30 % Alkylpolyglycosid, vorzugsweise 5 - 20 %.

Im Vergleich zu fast allen anderen in Waschmitteln eingesetzten Tensiden gelten die Alkylpolyglycoside 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.

Aniontenside

Als Aniontenside finden Alkylbenzolsulfat, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Fettalkoholsulfate und Fettalkoholethersulfate mit 9 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- bzw. Alkylengruppe Verwendung. Na, K, NH_4 , Mg sowie Gemische sind die Gegenionen. Unter diesen Aniontensiden, die in Mengen von 0 bis 7 Gew.% in den erfindungsgemäßen Mischungen anwesend sein können, wird keine Seife verstanden. Bevorzugt sind Mengen von 0 bis 5 Gew.-%.

Fettalkoholoxethylate

Die erfindungsgemäß eingesetzten Fettalkoholoxethylate entsprechen Verbindungen der Formel II



in der R'' ein linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 - 20 Kohlenstoffatomen und x 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 15 bedeuten.

Die Verbindungen werden im allgemeinen durch Anlagerung von Ethylenoxid an längerkettige Alkohole in Gegenwart von basischen oder sauren Katalysatoren hergestellt. Günstig aus wirtschaftlichen Gründen sind großtechnisch zugängliche Alkohole mit 8 bis 22 C-Atomen aus der Hydrierung von Carbonsäuren bzw. Carbonsäurederivaten. Verwendbar sind aber auch Ziegleralkohole oder Oxoalkohole.

Die Alkoholoxethylate sind bekanntlich biologisch sehr gut abbaubar; günstig ebenfalls sind ihre Daten hinsichtlich Aquatoxizität, Haut- und Schleimhautverträglichkeit.

Die erfindungsgemäßen flüssigen Waschmittel enthalten 11 bis 30 % Fettalkoholoxethylate, die auch Gemische sein können. Bevorzugt sind Gehalte von 12 bis 25 Gew.-%.

Seife

Erfindungsgemäße fettsaure Salze bzw. ihre Säuren entsprechen der Formel III



in der R''' ein gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen und P Wasserstoff, Alkali, Ammonium oder Alkanolammonium bedeuten.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten 5 bis 30 % Seife, die meist ein Gemisch von verschiedenen Komponenten sein wird. Bevorzugt werden Gehalte von 7 bis 25 %.

Weitere nicht-tensidische Bestandteile

Als nicht-tensidische Bestandteile sind in erster Linie Builder zu nennen. Erfindungsgemäß verwendet werden wasserlösliche Builder wie unterschiedliche Polyphosphate, Phosphonate, Carbonate, Polycarboxylate, Citronate, Polyacetate wie NTA und EDTA, etc. 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 Tetraacetylenhydriamin etc. oder Percarbonat; in Frage kommen natürlich auch andere Bleichmittel (vgl. K. Engel, Tenside Surfactants 25, S. (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 flüssigen Waschmitteln beträgt für den erfindungsgemäßen 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 Tabelle 1 aufgeführten Flüssigwaschmittelformulierungen enthalten außer den genannten, erfindungsgemäß verwendeten tensidischen Bestandteilen jeweils 6 % Triethanolamin, 12 % Ethanol, 6 % 1,2-Propylenglycol und Wasser ad 100 %.

Zur Charakterisierung der Reinigungsflüssigkeit wurde der Klarpunkt und die Viskosität bestimmt.

Zur Klarpunktbestimmung wurden 10 g Reinigungsflüssigkeit in einem Shukoffkolben auf -20 °C abgekühlt und sodann erwärmt. Gemessen wird die Temperatur bei völliger Klärung.

Die Viskosität der Reinigungsflüssigkeit wurde in einem Rotationsviskosimeter (Haake RV 20) bei 25 °C unter Scherraten von ca. 10 sec.⁻¹ gemessen.

Das Waschvermögen wurde in einer normalen Haushaltsmaschine bestimmt, hierbei wurde ebenfalls die Schaumentwicklung geprüft.

Als Modellgewebe dienten 11 x 18 cm große Lappen aus WFK-Testgewebe mit Hautfett-Pigmentanschmutzung: Polyester (PE), Mischgewebe (MG) und Baumwolle (BW), die auf Baumwollhandtücher aufgenäht sind. Gleichzeitig wird die Waschmaschine mit 4 kg Ballastgewebe beschickt. Als Wasser dient Trinkwasser (13 °dH), die Wirkstoffkonzentration beträgt 5 g/l, der pH-Wert jeweils 8, das Flottenverhältnis 1 : 4 und die Waschzeit etwa 80 Minuten. Die Waschwerte nach dem Trocknen der Gewebe wurden - wie üblich - spektralphotometrisch relativ zu einem Weißstandard (Datacolor, 560 nm) gemessen.

Die Tabelle zeigt den Vergleich der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Waschmittel als Flüssigformulierung mit denen anderer bekannten Kombinationen sowie mit einem flüssigen Markenwaschmittel, bei dem man eine Rezepturoptimierung voraussetzen kann. Klarpunkt, Viskosität und Schaumvermögen entsprechen in etwa dem für flüssige Waschmittel marktüblichen Standard.

Im Vergleich mit dem Markenwaschmittel (Beispiel 9 (V) und selbst auch mit den alkylpolyglycosidhaltigen Formulierungen (Beispiel 1(V) bis 3(V) verhalten sich die erfindungsgemäßen Waschmittel in ihrer Waschaktivität deutlich überlegen. Geradezu hervorragend sind die Ergebnisse bei tiefen Temperaturen und Problemgeweben wie PE und MG: Die Versuche zeigen die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Formulierungen gegenüber dem Einsatz von Alkylpolyglycosiden mit zu hohen Glycosidierungsgraden bzw. gegenüber zu hohen Gehalten an anionischem Tensid auf Kosten der Oxethylate.

Folgende Abkürzungen wurden in der Tabelle verwendet:

C ₁₂ C ₁₄ [G 1.2]	- C _{12/14} -Alkylpolyglycosid mit einem Glycosidierungsgrad von 1.2
C ₁₂ C ₁₄ [G 1.4]	- C _{12/14} -Alkylpolyglycosid mit einem Glycosidierungsgrad von 1.4
C ₁₂ C ₁₄ [G 1.6]	- C _{12/14} -Alkylpolyglycosid mit einem Glycosidierungsgrad von 1.6
MARLIPAL ^(R) 24/60	- C _{12/14} -Alkanoloxethylat mit 6 mol EO/mol
MARLON ^(R) A	- C ₁₀ C ₁₃ -Alkylbenzolsulfonat
MARLINAT ^(R) DFK 30	- C ₁₂ C ₁₈ -Alkylsulfat
Seife	- Kokosfettsäure
PE	- Polyester
MG	- Mischgewebe

BW

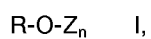
- Baumwolle

Tabelle: Flüssigwaschmittel

Zusammensetzung	Beispiele								
	1 (V)	2 (V)	3 (V)	4	5	6	7	8	9 (V)
C ₁₂ C ₁₄ G _{1.2}	-	15	15	-	15	15	15	10	
C ₁₂ C ₁₄ G _{1.4}	-	-	-	15	-	-	-	-	
C ₁₂ C ₁₄ G _{1.6}	15	-	-	-	-	-	-	-	Marken-
MARLIPAL ^(R) 24/60	15	5	5	15	15	12	12	12	wasch-
MARLON ^(R) A	-	-	10	-	-	-	3	5	mittel
MARLINAT ^(R) DFK 30	-	10	-	-	-	3	-	-	
Seife	10	10	10	10	10	10	10	10	
<u>Eigenschaften</u>									
Klarpunkt (°C)	1	3	3	1	-1	1	-2	3	-
Viskosität (25 °C) (mPa·s)	52	56	49	56	52	55	51	51	80
Schäumvermögen	3 - 4	3 - 4	3 - 4	3 - 4	3 - 4	3 - 4	3 - 4	3 - 4	3 - 4
Washvermögen (Rem (%))									
BW (30 °C)	64	62	66	72	70	71	69	67	64
MG (30 °C)	58	46	59	68	72	69	64	62	50
PE (30 °C)	52	43	55	68	67	60	57	57	44
BW (60 °C)	55	57	50	65	63	62	63	58	58
MG (60 °C)	52	45	48	62	63	60	63	58	42

Patentansprüche

1. Flüssiges Waschmittel enthaltend 3 - 30 Gew.-% Alkylpolyglycosid der Formel I

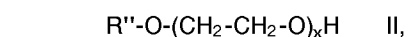


in der R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Gemische davon und Z_n für einen Polyglycosylrest mit $n = 1,0$ bis 1,4 Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Gemische davon stehen,

- 5 0 - 7 Gew.-% Aniontensid,
 11 - 30 Gew.-% Fettalkoholoxethylat und
 5 - 30 Gew.-% Seife.

- 10 2. Flüssiges Waschmittel nach Anspruch 1 oder 2,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß das Aniontensid Alkylbenzolsulfonat, Alkansulfonat, Olefinsulfonat, Fettalkoholsulfat und/oder Fettalkoholethersulfat bedeutet, wobei jeweils die Alkyl- bzw. Alkylengruppe g - 18 C-Atome enthält und Na, K, NH_4 , Mg sowie ihre Gemische die Gegenionen sind.

- 15 3. Flüssiges Waschmittel nach den Ansprüchen 1 bis 3,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß das Fettalkoholoxethylat der Formel II



entspricht, in der R'' ein linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und $x = 2$ bis 20 bedeuten.

- 25 4. Flüssiges Waschmittel nach den Ansprüchen 1 bis 4,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Seife der Formel III



30 entspricht, in der R''' ein gesättigter und/oder ungesättigter Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und P Wasserstoff, Alkali, Ammonium oder Alkanolammonium bedeuten.

- 35 5. Flüssiges Waschmittel nach den Ansprüchen 1 bis 5,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß als nichttensidische Bestandteile Builder, Bleichmittel, Stellmittel, Enzyme, Stabilisatoren, Vergrauungsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, optische Aufheller, Farbstoffe, Parfümöle und ggf. weitere Additive enthalten sind.

- 40 6. Flüssiges Waschmittel nach den Ansprüchen 1 bis 6,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Einsatzkonzentration des tensidischen Anteils 0,3 bis 20 g/l beträgt.

45

50

55