

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 610 849 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94101802.0**

51 Int. Cl.⁵: **C11D 3/18**, C11D 17/00,
C11D 3/12

22 Anmeldetag: **07.02.94**

30 Priorität: **12.02.93 DE 4304157**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.08.94 Patentblatt 94/33

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

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Brüningstrasse 50
D-65929 Frankfurt am Main (DE)

72 Erfinder: **Miller, Dennis, Dr.**
Breslauer Strasse 20
D-65779 Kelkheim (DE)
Erfinder: **Antwerpen, Werner**
Julius-Brecht-Strasse 16
D-65824 Schwalbach (DE)

54 **Stabile, giessbare Feststoffdispersionen.**

57 Die vorliegende Erfindung betrifft stabile, gießbare Feststoffdispersionen enthaltend
5 - 60 Gew.- % ungelöster Feststoff,
2 - 35 Gew.-% Tensid,
0,5 - 5 Gew.-% nicht-aromatischer C₆-C₁₂-Kohlenwasserstoff und
ad 100 Gew.-% Wasser.

EP 0 610 849 A2

Feststoffdispersionen zeigen sich in der Lage, ungelöste Feststoffe zu suspendieren und gleichzeitig fließfähig zu bleiben.

Derartige Feststoffdispersionen sind in vielen Anwendungsbereichen zu finden, z.B. als flüssige Reinigungsmittel, wie Spülmittel, Flüssigwaschmittel, Scheuermittel, Perlganzkonzentrate für die Shampooherstellung, Bleichaktivatorkonzentrate für Wäschereien sowie Formulierungen von festen, wasserunlöslichen Pflanzenschutzmitteln.

Bei Reinigungsmitteln werden die Feststoffe üblicherweise in einer Tensidlösung suspendiert, wobei Flüssigwaschmittel in der Regel einen Builder, wie Zeolith und Flüssigscheuermittel zur Reinigung harter Oberflächen einen abrasiven Feststoff, wie Kreide enthalten.

Bei Feststoffdispersionen darf der Feststoff nicht sedimentieren und damit zu einer Phasentrennung führen. Vielfach wird der Sedimentation entgegengewirkt, indem die Viskosität der Feststoffdispersion erhöht wird. Dieses Prinzip ist allerdings nur bedingt anwendbar, denn die fertige Formulierung soll gießbar sein.

Um zu stabilen Flüssigwaschmittelzusammensetzungen zu gelangen, war es bisher üblich Elektrolyte zuzusetzen.

EP-A-295 021 betrifft wäßrige Konzentrate von oberflächenaktiven Mitteln auf Basis von Alkylbenzolsulfonat.

Aus EP-B-086 614 ist bekannt, daß durch Zusatz von Elektrolyt stabile Flüssigwaschmittelzusammensetzungen erhalten werden. Als bevorzugte Elektrolyte werden Alkalisilikate und Alkalicarbonate, insbesondere die entsprechenden Natriumsalze genannt.

EP-B-079 646 beschreibt wäßrige, flüssige Detergenzsuspensionen, die sich durch einen Gehalt von 3-30 Gew.-% eines oder mehrerer Elektrolyte mit einem Aussalzeffekt auf das nichtionische detergenzaktive Material oder dessen Derivat, z.B. wasserlösliche Buildersalze, wie Natriumtripolyphosphat, und 2-25 Gew.-% von einem oder mehreren anorganischen Hilfselektrolyten, wie Alkalimetalljodide, -rhodanide oder -nitrate auszeichnen.

EP-A-359 308 nennt konzentrierte, strukturierte, wäßrige, elektrolythaltige Flüssigreinigungsmittel. Der eingesetzte Elektrolyt kann in den beschriebenen Formulierungen gelöst oder auch suspendiert sein. Geeignete Elektrolyte sind Kalium und/oder Ammoniumsalze von anorganischen Anionen, wie Chlorid, Sulfat und verschiedenen Carbonaten bzw. Phosphaten oder auch organischen Anionen, wie Alkylcarboxylaten.

Im Hinblick auf Wasch- bzw. Reinigungsmittel ist der Einsatz von Elektrolyt nicht erwünscht, da dieser oftmals nur einen geringen Beitrag zur Waschwirkung leistet, andererseits aber als zusätzliche Salzfracht eine Belastung des Abwassers darstellt.

Aus dem Stand der Technik ist es ebenfalls bekannt, zur Stabilisierung von Detergenzzusammensetzungen Mischungen unterschiedlicher Tenside einzusetzen.

WO-A-91/00331 und EP-A-414 549 fordern zur Stabilisierung von flüssigen Detergenzzusammensetzungen den Einsatz von Tensiden mit hoher und niedriger Hydrophilie.

In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, daß derartige Tensidkombinationen nicht immer eine optimale Wasch- und Reinigungswirkung besitzen.

US-A-4 390 466, US-A-4 919 839 und EP-A-333 014 beschreiben flüssige Detergenzzusammensetzungen, die Paraffine enthalten und für die Entfernung von öligem Schmutz besonders geeignet sind.

Die gute Fettentfernung durch Kohlenwasserstoffe wird auch in EP-A-402 981 beschrieben, aus der eine wäßrige Detergenzzusammensetzung enthaltend 0,5-5 Gew.-% eines nichtionischen Tensids und 1-10 Gew.-% eines apolaren Lösungsmittels, wie Alkan oder Alkanol bekannt ist.

Diese Formulierungen enthalten jedoch keinen suspendierten Feststoff.

WO-A-92/03528 betrifft klare, wäßrige Scheuermittel in Form einer Mikroemulsion, die 1 bis 26 Gew.-% eines dispergierten Scheuermittels mit einem Brechungsindex von bis zu 1,477, mindestens ein anionisches oder nichtionisches oberflächenaktives Mittel, eine Verbindung, die den Brechungsindex der flüssigen Phase an den Brechungsindex des Scheuermittels angleicht sowie mindestens ein fettiges Lösungsmittel und/oder Öl, wie Kohlenwasserstoffe oder Terpendervative enthalten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, stabile, gießbare Feststoffdispersionen, auf Basis von Tensiden und einem Gehalt von bis zu 60 Gew.-% eines suspendierten Feststoffs zur Verfügung zu stellen.

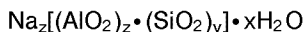
Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß derartige Feststoffdispersionen durch Einsatz von Kohlenwasserstoffen erhalten werden können, ohne daß der bisher übliche Einsatz von Elektrolyt zwingend erforderlich ist, oder eine spezielle Tensidkombination benötigt wird.

Gegenstand der Erfindung sind stabile, gießbare Feststoffdispersionen enthaltend

5 - 60 Gew.-%, bevorzugt 15 - 50 Gew.-% ungelöster Feststoff,
2 - 35 Gew.-%, bevorzugt 8 - 20 Gew.-% Tensid,
0,5 - 5 Gew.-% bevorzugt 1 - 3 Gew.-% nicht-aromatischer C₆-C₁₂-Kohlenwasserstoff und
ad 100 Gew.-% Wasser.

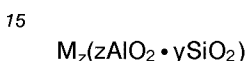
Die Auswahl an ungelösten Feststoffen (Komponente A) richtet sich nach der beabsichtigten Verwendung der hergestellten Feststoffdispersion, wobei Einzelstoffe oder Mischungen mehrerer Feststoffe enthalten sein können. Bei der Verwendung als Flüssigwaschmittel werden bevorzugt Builder vom anorganischen Typ eingesetzt, wie Zeolithe, insbesondere Zeolith A, Aluminiumsilikate und/oder Schichtsilikate.

- 5 Bei diesen Aluminiumsilikaten kann es sich um wasserunlösliche, kristalline Verbindungen der Formel



- 10 handeln, worin z und y mindestens die Zahl 6 sind, das molare Verhältnis von z zu y im Bereich von 0,5 bis 1,0 liegt und x eine Zahl von 10 bis 264 ist. Diese Teilchen besitzen üblicherweise einen mittleren Teilchendurchmesser von ungefähr 0,1 bis 10 µm, ein Calciumaustauschvermögen von mindestens 200 mg CaCO₃eq./g. Diese Builder werden ausführlich in FR-PS-2 237 839 beschrieben.

Weitere wasserunlösliche Builder sind z.B. amorphe, hydratisierte Aluminiumsilikate der empirischen Formel:



- 20 worin M Natrium, Kalium oder ein gegebenenfalls substituiertes Ammoniumion ist, z eine Zahl zwischen 0,5 und 2 und y die Zahl 1. Diese Teilchen besitzen üblicherweise einen mittleren Teilchendurchmesser von mindestens 10 µm. Die Ionenaustauschkapazität beträgt mindestens 50 Milligrammäquivalente CaCO₃/g wasserfreiem Aluminiumsilikat. Diese Sorte von Builder wird in der BE-PS-814,874 beschrieben.

- Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Feststoffdispersionen als Scheuermittel enthalten diese die üblichen wasserunlöslichen Scheuermittel mit einem Teilchendurchmesser von 1 bis 150, bevorzugt 20 bis 100 µm und einer Härte im Bereich von 2 bis 7 (Mohr'sche Härteskala). Geeignete Scheuermittel sind 25 Achat, Glimmer, Kalkspat, Granat, Quarz, Kieselgur, Silikate, Marmor, Flintstein, Feldspat, vulkanische Asche, Schichtsilikate, wie Bentonit, amorphe Silikate aus dehydratisiertem Kieselgel, die vorstehend beschriebenen natürlichen und synthetischen Aluminiumsilikate sowie Mischungen davon. Werden die erfindungsgemäßen Feststoffdispersionen als Bleichaktivatorkonzentrate eingesetzt, besteht der Feststoff im

- 30 allgemeinen aus einem Bleichaktivator für Perborat, bevorzugt N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin (TAED). Bei den eingesetzten Tensiden (Komponente B) handelt es sich üblicherweise um bekannte Verbindungen, die nichtionisch, anionisch, kationisch oder amphoterisch sein können und als Einzelstoffe oder in Form von Mischungen eingesetzt werden.

- Nichtionische Tenside sind im allgemeinen alkoxylierte C₁₀-C₁₈-Alkohole mit 1-15 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten. Solche Fettalkoholoxalkylate beinhalten üblicherweise auch einen gewissen 35 Anteil an Fettalkohol. Weitere nichtionische Tenside sind Alkoxyate von Alkylphenolen, Fettsäureester, mehrwertige Fettalkohole, z.B. Dodecandiol, Fettaminen, Fettamiden, Sorbitanester und Rizinusöl. Ferner können als nichtionische Tenside auch folgende Verbindungsklassen eingesetzt werden: Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere, Alkylpolyglycoside, Aminoxide, Fettalkoholmonoethanolamide und Fettalkoholdiethanolamide.

- 40 Gebräuchliche anionische Tenside sind üblicherweise wasserlösliche Alkalisalze von organischen Sulfaten und Sulfonaten mit C₈-C₂₂-Kohlenwasserstoffresten. Beispielhaft für anionische Tenside seien genannt: Paraffinsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, wie Natrium- und Kalium-C₉-C₁₈-Alkylbenzolsulfonate, bevorzugt Dodecylbenzolsulfonat, Olefinsulfonate, wie sie durch Umsetzung von Olefinen, insbesondere C₁₀-C₂₀-alpha-Olefinen mit SO₃ und anschließender Neutralisation des Reaktionsproduktes erhalten werden, Alkyl- 45 sulfate, wie sie bei der Sulfatierung von C₈-C₁₈-Alkoholen (Talgöl, Cocosöl) erhalten werden, z.B. Natrium- und Kaliumalkylsulfat sowie Alkylethersulfate und Alkylethercarboxylate. Zu den anionischen Tensiden zählen auch Seifen, wie Stearate und Palmitate.

Weitere geeignete Tenside werden in Schwartz, Perry, Vol. II, 1958, "Detergents and Surface-Active-Agents" genannt.

- 50 Als kationische Tenside seien beispielhaft genannt: Fettalkyl-tris-(C₁-C₆-alkyl)ammoniumsalze, wie Talgalkyltrimethylammoniumchlorid, Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Di-Fettalkyl-di-(C₁-C₆-alkyl)ammoniumsalze, wie Distearyltrimethylammoniumchlorid oder Benzalkoniumsalze, wie Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid. Des weiteren sind geeignet Amidoamine, quaternisierte Amidoamine, Imidazoline wie auch Imidazolinamide und Imidazolinester, alkoxylierte Imidazoline und quaternisierte 55 Imidazoline. Weitere kationische Tenside sind beispielsweise N,N-Bis(β-alkanoyl-ethyl)-N-hydroxyethyl-N-methyl-ammonium- und N,N-Bis(β-alkanoyl-ethyl)-N,N-dimethyl-ammoniumsalze.

Geeignete Anionen der kationischen Tenside sind z.B. Halogenide, bevorzugt Chlorid und Bromid, Carboxylate, bevorzugt Format und Acetat sowie Methosulfat.

Ampholytische Tenside beinhalten Betaine, Sulfobetaine und Phosphobetaine, wie sie bei der Umsetzung von tertiären Stickstoffverbindungen mit einer Alkyl- bzw. Alkenylgruppe und geeigneten Reagenzien, wie Chloressigsäure, Propansulton oder phosphorhaltige Reagenzien erhalten werden. Beispielfür tertiäre Verbindungen seien genannt: tertiäre Amine enthaltend eine oder zwei langkettigen Alkyl- oder Alkenylgruppen, bevorzugt C₆-C₁₈, gegebenenfalls einer Benzylgruppe und einer kurzkettigen Alkylgruppe, bevorzugt C₁-C₅, Imidazoline enthaltend eine oder zwei langkettige Alkyl- oder Alkenylgruppen sowie die entsprechenden Amidoamine.

Bevorzugt sind Mischungen aus 50-80 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids, bevorzugt Fettalkoholethoxylat und 20-50 Gew.-% mindestens eines anionischen Tensids, bezogen auf den Tensidgehalt. Als anionisches Tensid wird vorzugsweise eine Mischung aus 20-60 Gew.-% mindestens einer Seife und 40-80 Gew.-% mindestens eines sekundären Alkansulfonats und/oder Alkylbenzolsulfonats und/oder Alkylsulfats eingesetzt.

Als Kohlenwasserstoffe (Komponente C) werden geradkettige oder verzweigte C₆-C₁₀-Alkyl-, C₆-C₁₀-Alkenyl-, C₆-C₁₀-Cycloalkyl- oder C₆-C₁₀-Cycloalkenylverbindungen sowie Mischungen daraus bevorzugt eingesetzt. Bei den Alkyl- bzw. Alkenylverbindungen werden besonders bevorzugt n-Heptan, i-Oktan, n-Oktan, n-Okten sowie Tripropylen eingesetzt. Besonders bevorzugte Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylverbindungen sind Cyclohexan, Cyclohexen sowie Methylcyclohexan.

Daneben enthalten die erfindungsgemäßen Feststoffdispersionen Wasser.

Die erfindungsgemäßen Feststoffdispersionen können zusätzliche Bestandteile enthalten, die ihnen die gewünschten Eigenschaften verleihen.

Bei Wasch- und Reinigungsmitteln zählen hierzu: Parfüme, Farbstoffe, Enzyme, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Konservierungsmittel gegen Bakterien und Pilzbefall, Puffersubstanzen, wie Citronensäure und/oder Citrate, Komplexbildner, Hydrotrope und Viskositätsregler, wie niedermolekulare Alkohole, z.B. Ethanol, Glycerin und/oder Propylenglykol, sowie als weiterer Zusatz Kohlenwasserstoffe mit mindestens 12 C-Atomen und Mischungen derselben.

Die erfindungsgemäßen Feststoffdispersionen sind mindestens in einem Temperaturbereich von 5 bis 40 °C gießbar und über einen längeren Zeitraum, d.h. mindestens etwa sechs Wochen stabil.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Feststoffdispersionen erfolgt bevorzugt in der Weise, daß das Tensid (Komponente B) in Wasser dispergiert oder gelöst wird, anschließend der Kohlenwasserstoff (Komponente C) portionsweise oder auf einmal zugegeben wird und nachfolgend der Feststoff (Komponente A) eingerührt wird. Dies erfolgt in den meisten Fällen bei Raumtemperatur, d.h. bei 20-25 °C. Es ist auch möglich zunächst Komponente A und anschließend

Komponente C der Tensidlösung zuzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Feststoffdispersionen eignen sich je nach Art des ungelösten Feststoffs als Flüssigwaschmittel, flüssiges Scheuermittel, Spülmittel oder Bleichaktivatorkonzentrat.

Beispiele:

Beispiele 1 bis 3:

Drei Flüssigwaschmittelformulierungen (Bsp. 1, Bsp. 2, Bsp. 3) werden entsprechend der Zusammensetzung in Tabelle 1 wie folgt hergestellt:

Bei einer Temperatur von ca. 25 °C wird zunächst das Tensid unter Rühren in Wasser gelöst. Anschließend wird der Kohlenwasserstoff eingerührt und nachfolgend der Feststoff.

Die Feststoffdispersionen sind bis zu einer Temperatur von 5 °C gießbar. Nach einem 10-wöchigen Lagertest bei 25 °C wird keine Phasentrennung beobachtet. Eine Vergleichsprobe ohne Kohlenwasserstoff trennt sich schon nach wenigen Tagen.

Beispiel 4:

Analog den Beispielen 1 bis 3 wird ein Flüssigwaschmittel der in Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzung hergestellt.

Die Feststoffdispersion ist bis zu einer Temperatur von 5 °C gießbar. Nach einem 6-wöchigen Lagertest bei ca. 25 °C wird keine Phasentrennung beobachtet. Eine Vergleichsformulierung ohne Cyclohexan zeigt schon nach einer Woche eine Trennung.

Tabelle 1

	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3
Sek.-Alkansulfonat (Na-Salz) Mol. Gew. = 328	2,5	2,5	2,5
C _{14/15} Oxoalkohol + 8 Mol EO	5,56	5,56	5,56
Isotridecylalkohol + 3 Mol EO	5,56	5,56	5,56
Kali-Seife	1,88	1,88	1,88
Cyclohexan	1,1		
Heptan		1,3	
Oktan			1,9
Zeolith	22,5	22,5	22,5
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100

Tabelle 2

C _{12/14} Alkohol + 7 Mol EO	7,5
Alkylbenzolsulfonat (Na-Salz) Mol. Gew. = 350	2,5
Kali-Seife	2,5
Cyclohexan	1,5
Zeolith	25,0
Wasser	ad 100

Beispiel 5:

Analog den Beispielen 1 bis 3 wird eine Scheuermilch der in Tabelle 3 angegebenen Zusammensetzung hergestellt.

Die Feststoffdispersion ist bis zu einer Temperatur von 5 °C gießbar. Nach einem 6-wöchigen Lagertest bei ca. 25 °C wird keine Phasentrennung beobachtet. Eine Vergleichsformulierung ohne Cyclohexan zeigt schon nach einem Tag eine deutliche Trennung.

Tabelle 3

Sek.-Alkansulfonat (Na-Salz) Mol. Gew. = 328	1,21
C _{14/15} Oxoalkohol + 8 Mol EO	2,69
Isotridecylalkohol + 3 Mol EO	2,69
Kali-Seife	0,91
Cyclohexan	1,2
Kreide	47,5
Wasser	ad 100

Patentansprüche

1. Stabile, gießbare Feststoffdispersionen enthaltend
 5 5 - 60 Gew.-%, bevorzugt 15 - 50 Gew.-% ungelöster Feststoff,
 2 - 35 Gew.-%, bevorzugt 8 - 20 Gew.-% Tensid,
 0,5 - 5 Gew.-%, bevorzugt 1 - 3 Gew.-% nicht-aromatischer C₆-C₁₂-Kohlenwasserstoff und
 ad 100 Gew.-% Wasser.
- 10 2. Feststoffdispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Kohlenwasserstoffe geradket-
 tige oder verzweigte C₆-C₁₀-Alkyl-, C₆-C₁₀-Alkenyl-, C₆-C₁₀-Cycloalkyl- und/oder C₆-C₁₀-Cycloalkenyl-
 verbindungen enthalten sind.
- 15 3. Feststoffdispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß anionische, kationische,
 amphoterische und/oder nichtionische Tenside enthalten sind.
4. Feststoffdispersionen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Tensid eine Mischung aus
 20 50-80 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids, bevorzugt Fettalkoholoxethylat und 50-20
 Gew.-% mindestens eines anionischen Tensids ist.
5. Feststoffdispersionen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das anionische Tensid aus einer
 Mischung aus 20-60 Gew.-% mindestens einer Seife und 40-80 Gew.-% mindestens eines sekundären
 Alkansulfonats und/oder Alkylbenzolsulfonats besteht.
- 25 6. Feststoffdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als ungelöste
 Feststoffe Builder vom anorganischen Typ, bevorzugt Zeolith A enthalten sind.
7. Verwendung der Feststoffdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Flüssigwaschmittel,
 flüssige Scheuermittel, Spülmittel oder Bleichaktivatorkonzentrate.

30

35

40

45

50

55