

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 897 973 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.02.1999 Patentblatt 1999/08

(51) Int. Cl.⁶: **C11D 3/384**

(21) Anmeldenummer: **98114591.5**

(22) Anmeldetag: **04.08.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **Clariant GmbH**
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• **Antwerpen, Werner, Dr.**
65824 Schwalbach (DE)
• **Reploeg, Ulrike**
65929 Frankfurt (DE)

(30) Priorität: **18.08.1997 DE 19735763**

(54) **Wasch-und Reinigungsmittel**

(57) Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend Süßmolke, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.-%.

EP 0 897 973 A1

Beschreibung

5 [0001] An moderne Haushaltsreinigungsmittel werden nicht nur hohe Ansprüche an das Reinigungsvermögen gegenüber Schmutz und Fett sondern auch in gleichem Maß an die Umweltverträglichkeit und an die pflegenden Eigenschaften gestellt. Zunehmende Hautunverträglichkeiten und allergische Reaktionen erfordern die Entwicklung neuer Tenside oder Tensidgemische oder den Einsatz alternativer Substanzen, insbesondere für Reinigungsmittel, die täglich eingesetzt werden und mit der Haut in Kontakt kommen.

10 [0002] In WO 94/09100 von Procter und Gamble wird der Einsatz von Polyhydroxyfettsäureamiden als biologisch gut abbaubares nicht-ionisches Tensid mit sehr guter Fettdispersierbarkeit und auf Basis nachwachsender Rohstoffe in Geschirrspülmitteln beschrieben.

DE 44 30 085 von Henkel beschreibt den Einsatz von Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden und Alkyl- und/oder Alkenyl(ether)phosphaten in oberflächenaktiven Reinigungsmitteln.

EP 0 569 376 beschreibt ein Flüssigwaschmittel, das Alkylpolyglycosid und Fettalkoholsulfat enthält.

15 Milde Detergenzgemische mit verbessertem Schaumvermögen und gesteigerter hautkosmetischer Verträglichkeit, enthaltend Monoglycerid(ether)sulfide und Fettsäureisethionate, Fettsäuretaurate und/oder Fettsäuresarcosinate werden in DE 44 32 366 vorgeschlagen.

Analoge Eigenschaften weisen Detergenzgemische auf, enthaltend Monoglycerid(ether)sulfide und Sorbitanester und/oder Polysorbate wie in DE 44 32 130 beschrieben.

20 [0003] In der kanadischen Patentschrift CA 21 01 622 wird der Einsatz von Milchsäure aus Molke in biologisch leicht abbaubaren, phosphatfreien Kosmetika, dargelegt. In der belgischen Patentschrift BE 10 03 561 wird die Emulgierwirkung von Molke, ein Abfallprodukt der Käseherstellung und ihre hautfreundliche Wirkung in Haushaltsreinigungsmittel beschrieben. Ein hohes Reinigungsvermögen zeigen Detergenzgemische, enthaltend Milcheiweißenzyme, gelöst in Borsäure-Puffer, gemäß der Patentschrift JP 62 19 696.

25 [0004] In den beschriebenen Rezepturen für Haushaltsreinigungsmittel ist es nicht gelungen, allen Anforderungen an ein modernes Reinigungsmittel, wie Hautverträglichkeit, gute biologische Abbaubarkeit, gute Reinigungswirkung und pflegende Wirkung gleichermaßen in befriedigender Weise gerecht zu werden.

30 [0005] Überraschenderweise wurde gefunden, daß Süßmolke-Pulver, dessen Hauptbestandteil Lactose-Monohydrat und dessen Nebenbestandteile im wesentlichen Mineralstoffe und Proteine sind, in Kombination mit allen gängigen Tensiden und Tensidmischungen eine hervorragende Hautverträglichkeit und sehr gute Emulgiereffekte, die eine Ablagerung von Ölen und Fetten verhindert, bewirkt. Auch läßt sich eine Verbesserung des Solubilisiervermögens durch Zugabe von Süßmolke erreichen. Das Schaumvermögen auch bei Fettbelastung wird durch Zugabe von Molke nicht beeinträchtigt.

35 Signifikant ist ein guter Ablaufeffekt, insbesondere für Glas und Porzellan. Desweiteren wurde bei Einarbeitung von Süßmolke-Pulver in flüssige Allzweckreiniger eine Verbesserung des Ganzen, insbesondere von Kunststoffoberflächen und in Feinwaschmitteln ein pflegender und weichmachender Effekt, insbesondere für Wolle, erzielt.

[0006] Gegenstand der Erfindung sind somit Wasch- und Reinigungsmittel mit einem Gehalt an Süßmolke.

40 [0007] Als Süßmolke nimmt man eine pulverförmige Süßmolke, beispielsweise ein sprühgetrocknetes Ultrafiltration-Permeat Pulver. Ein solches Produkt enthält 50 bis 100, vorzugsweise 70 bis 95, insbesondere 83 bis 90 Gew.-% Lactosemonohydrat. Nebenbestandteile sind Mineralstoffe (ca. 6 bis 10 Gew.-%), Proteine (ca. 3 bis 5 Gew.-%) und Wasser (bis zu 3 Gew.-%).

[0008] Diese Süßmolke kann in alle üblichen festen und flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel durch an sich bekannte Verfahren eingearbeitet werden. Vorzugsweise nimmt man die Süßmolke für die Herstellung von Handgeschirrspülmitteln, flüssigen Allzweckreinigern oder flüssigen Feinwaschmitteln, da bei diesen Formulierungen die ausgezeichnete Hautverträglichkeit der Süßmolke besonders von Bedeutung ist.

45 [0009] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können die Süßmolke in Mengen von 0,1 bis 15, vorzugsweise von 2 bis 7, insbesondere von 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Darüberhinaus enthalten diese Wasch- und Reinigungsmittel noch die für diese Produkte üblichen und typischen Bestandteile wie Tenside und Hilfs- und Zusatzstoffe.

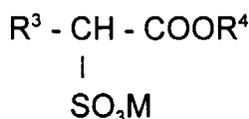
[0010] Die in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln enthaltenen Tenside können anionischer, kationischer, zwitterionischer (amphotärer) oder nicht-ionischer Natur sein.

50 [0011] Als anionische Tenside kommen in Betracht Alkylsulfate, -sulfonate, -carboxylate, -phosphate und Mischungen aus den genannten Verbindungen. Im folgenden sollen einige der in Frage kommenden Typen von anionischen Tensiden näher beschrieben werden.

Alkylestersulfonate

55 [0012] Alkylestersulfonate stellen lineare Ester von C₈-C₂₀-Carboxylsäuren (d.h. Fettsäuren) dar, die durch SO₃ sulfoniert werden, wie in "The Journal of the American Oil Chemists Society", 52 (1975), pp. 323-329 beschrieben. Geeignete Ausgangsmaterialien sind natürliche Fettderivate, wie z.B. Talg- oder Palmölfettsäure. Bevorzugte

Alkylestersulfonate, speziell für Waschmittelanwendungen, sind Verbindungen der Formel



5

- 10 worin R³ einen C₈-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt Alkyl oder eine Mischung von Alkylresten, R⁴ einen C₁-C₆-
Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt Alkyl oder eine Mischung von Alkylresten darstellt. M steht für ein Kation, das ein
wasserlösliches Salz mit dem Alkylestersulfonat bildet. Geeignete Kationen sind Metalle wie Natrium, Kalium, Lithium
oder substituierte oder nicht substituierte Ammoniumkationen wie Monoethanolamin, Diethanolamin und Triethanola-
min. Bevorzugt sind R³ C₁₀-C₁₆-Alkyl und R⁴ Methyl, Ethyl oder Isopropyl. Besonders bevorzugt sind Methylestersulfo-
15 nate, in denen R³ C₁₀-C₁₆-Alkyl ist.

Alkylsulfate

- 20 **[0013]** Alkylsulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel ROSO₃M, worin R bevorzugt einen C₁₀-C₂₄-
Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 10 bis 20 C-Atomen, besonders bevorzugt
einen C₁₂-C₁₈-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. M ist Wasserstoff oder ein Kation, z.B. ein Alkalimetallkation (z.B.
Natrium, Kalium, Lithium) oder Ammonium oder substituiertes Ammonium, z.B. ein Methyl-, Dimethyl- und Trimethyl-
ammoniumkation oder ein quaternäres Ammoniumkation, wie Tetramethylammonium- und Dimethylpiperidiniumkation
und quaternäre Ammoniumkationen, abgeleitet von Alkylaminen wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und deren
25 Mischungen. Alkylketten mit C₁₂-C₁₆ sind dabei bevorzugt für niedrige Waschttemperaturen (z.B. unter ca. 50°C) und
Alkylketten mit C₁₆-C₁₈ bevorzugt für höhere Waschttemperaturen (z.B. oberhalb ca. 50°C).

Alkylethersulfate

- 30 **[0014]** Die Alkylethersulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel RO(A) SO₃M, worin R einen unsub-
stituierten C₁₀-C₂₄-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 10 bis 24 C-Atomen, bevorzugt einen C₁₂-C₂₀-Alkyl- oder Hydro-
xyalkylrest, besonders bevorzugt einen C₁₂-C₁₈-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. A ist eine Ethoxy- oder
Propoxyeinheit, m ist eine Zahl von größer als 0, typischerweise zwischen ca. 0,5 und ca. 6, besonders bevorzugt zwi-
schen ca. 0,5 und ca. 3 und M ist ein Wasserstoffatom oder ein Kation wie z.B. ein Metallkation (z.B. Natrium, Kalium,
35 Lithium, Calcium, Magnesium, etc.), Ammonium oder ein substituiertes Ammoniumkation. Beispiele für substituierte
Ammoniumkationen sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethylammonium- und quaternäre Ammoniumkationen wie Tetrame-
thylammonium und Dimethylpiperidiniumkationen, sowie solche, die von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin,
Triethylamin, Mischungen davon und ähnliche, abgeleitet sind. Als Beispiele seien genannt C₁₂-C₁₈-Alkyl-polyethoxy-
lat-(1,0)-sulfat, (C₁₂-C₁₈E(1,0)M), C₁₂-C₁₈-Alkyl-polyethoxylat (2,25)sulfat (C₁₂-C₁₈E (2,25)M), C₁₂-C₁₈-Alkyl-polye-
thoxylat (3,0)sulfat, (C₁₂-C₁₈E (3,0)M), C₁₂-C₁₈-Alkyl-polyethoxylat (4,0)sulfat, (C₁₂-C₁₈E (4,0)M), wobei M Natrium
40 oder Kalium ist.

Alkylbenzolsulfonate

- 45 **[0015]** Ein weiteres geeignetes anionisches Tensid, das erfindungsgemäß eingesetzt werden kann, ist Alkylbenzol-
sulfonat. Die Alkylgruppe kann dabei entweder gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder linear und gegebenenfalls mit
einer Hydroxylgruppe substituiert sein.
Die bevorzugten Alkylbenzolsulfonate enthalten lineare Alkylketten mit 9 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 10 bis 13
Kohlenstoffatomen, das Kation ist Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di- oder Triethanolammonium, Calcium oder
50 Magnesium und Mischungen davon. Für milde Tensidsysteme ist Magnesium als Kation bevorzugt, für Standardwasch-
anwendungen dagegen Natrium.

Sekundäre Alkansulfonate

- 55 **[0016]** In sekundären Alkansulfonaten kann die Alkylgruppe entweder gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder
linear und gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe substituiert sein. Die Sulfogruppe ist statistisch über die gesamte
C-Kette verteilt, wobei die primären Methylgruppen am Kettenanfang und Kettenende keine Sulfonatgruppen tragen.
Die bevorzugten sekundären Alkansulfonate enthalten lineare Alkylketten mit 9 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt

von 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 13 bis 17 Kohlenstoffatome. Das Kation ist Natrium, Kaum, Ammonium, Mono-, Di- oder Triethanolammonium, Calcium oder Magnesium und Mischungen davon. Natrium als Kation ist bevorzugt.

5 Seifen

[0017] Weitere bevorzugte Tenside sind Carboxylate, z.B. Fettsäureseifen und vergleichbare Tenside. Die Seifen können gesättigt oder ungesättigt sein und können verschiedene Substituenten, wie Hydroxylgruppen oder Alpha-Sulfonatgruppen enthalten. Bevorzugt sind lineare gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste als hydrophobe Komponente in den Seifen. Üblicherweise enthalten die hydrophoben Komponenten 6 bis 30 Kohlenstoffatome, bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome. Das Kation (M) der Carboxylattenside kann ein Alkalimetall, z.B. Natrium oder Kalium, ein Erdalkalimetall, z.B. Calcium oder Magnesium, Ammonium oder substituiertes Ammonium einschließlich Mono-, Di- und Triethanolammonium sein. Mischungen der Kationen können dabei von Vorteil sein.

[0018] Weitere mögliche anionische Tenside sind die Salze von Acylaminocarbonsäuren, die durch Umsetzung von Fettsäurechloriden mit Natriumsarkosinat im alkalischen Medium entstehen (Acylsarcosinate) oder Fettsäure-Eiweiß-Kondensationsprodukte die durch Umsetzung von Fettsäurechloriden mit Oligopeptiden erhalten werden, sowie die Salze von Alkylsulfamidocarbonsäuren und die Salze von Alkyl- und Alkylarylethercarbonsäuren.

[0019] Andere anionische Tenside für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln sind C₈-C₂₄-Olefinulfonate, sulfonierte Polycarboxylsäuren, hergestellt durch Sulfonierung der Pyrrolyseprodukte von Erdalkalimetallcitrat, wie z.B. beschrieben in GB 1,082,179, Alkylglycerinsulfate, Fettacylglycerinsulfate, Oleylglycerinsulfate, Alkylphenothersulfate, primäre Paraffinsulfonate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Isethionate, wie Acylisethionate, N-Acyltauride, Alkylsuccinamate, Sulfosuccinate, Monoester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C₁₂-C₁₈-Monoester) und Diester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C₁₂-C₁₈-Diester), Acylsarcosinate, Sulfate von Alkylpolysacchariden wie Sulfate von Alkylpolyglycosiden, verzweigte primäre Alkylsulfate und Alkylpolyethoxycarboxylate der Formel RO(CH₂CH₂)_kCH₂COOM worin R C₈-C₂₂-Alkyl, k eine Zahl von 0 bis 10 und M ein ein lösliches Salz bildendes Kation ist. Harzsäuren oder hydrierte Harzsäuren, wie Rosin oder hydriertes Rosin oder Tallölharze und Tallölharzsäuren sind ebenfalls einsetzbar. Weitere Beispiele sind in "Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I und II, Schwartz, Perry und Berch) beschrieben.

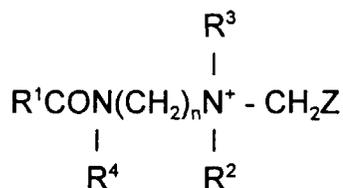
[0020] Typische Beispiele für anionische Tenside sind Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α-Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Fettsäureamid-(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Alkyloligoglucosidsulfate, Alkylaminozuckersulfate und Alkyl-(ether)-phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können sie eine konventionelle oder auch eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

[0021] Das Verhältnis von anionischen Tensiden zu Süßmolke-Pulver kann zwischen 99:1 und 1:99 variieren.

[0022] Typische Beispiele für kationische Tenside im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind quartäre Ammoniumsalze und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäurealkanolaminester-Salze und Trialkylaminopropylaminester-Salze.

[0023] Bei den quartären Ammoniumsalzen handelt es sich vorzugsweise um solche des Typs RN(CH₃)₃Cl und R₂N(CH₃)₂Cl mit einem Alkylrest R, dessen Kettenlänge zwischen 8 und 24 C-Atomen, bevorzugt zwischen 10 und 18 C-Atomen liegt.

[0024] Beispiele für amphotere Tenside, die für die Formulierungen der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind vor allem solche, die ganz allgemein als Derivate von aliphatischen sekundären und tertiären Aminen beschrieben werden können, in denen der aliphatische Rest linear oder verzweigt sein kann und einer der aliphatischen Substituenten zwischen 8 und 18 Kohlenstoffatome enthält und die eine anionische, wasserlösliche Gruppe wie z.B. Carboxy, Sulfonat, Sulfat, Phosphat oder Phosphonat enthalten. Amphotere Tenside sind beispielsweise Imidazolium-Tenside der nachfolgenden Formel:



worin R¹ einen C₈-C₂₂-Alkyl- oder Alkenylrest, bevorzugt C₁₂-C₁₆, darstellt, R² ist Wasserstoff oder CH₂CO₂M, R³ ist

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ oder $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHCOOM}$, R^4 ist Wasserstoff, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ oder $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHCOOM}$, Z ist CO_2M oder $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$, n ist 2 oder 3, bevorzugt 2, M ist Wasserstoff oder ein Kation wie Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammoniak oder Alkanolammonium.

5 [0025] Bevorzugte amphotere Tenside der obigen Formel sind Monocarboxylate und Dicarboxylate. Beispiele für diese Verbindungen sind Cocoamphocarboxypropionat, Cocoamidocarboxypropionsäure, Cocoamphocarboxyglycinat (oder auch als Cocoamphodiacetat bezeichnet) und Cocoamphoacetat.

[0026] Weitere bevorzugte amphotere Tenside sind Alkyldimethylbetaine, Alkylamidobetaine und Alkyldipolyethoxybetaine mit einem Alkylrest mit 8 bis 22, bevorzugt mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Diese Verbindungen werden z.B. von der Hoechst AG unter dem Handelsnamen [®]Genagen CAB vermarktet.

10 [0027] Geeignete nichtionische Tenside werden in US 3,929,678 beschrieben. Eine Auswahl wird nachfolgend gegeben.

[0028] Polyethylen-, Polypropylen- und Polybutylenoxidaddukte von Alkylphenolen: Allgemein werden hier die Polyethylenoxidkondensate bevorzugt. Diese Verbindungen umfassen die Kondensationsprodukte von Alkylphenolen mit einer Alkylgruppe von 6 bis 12 Kohlenstoffatome, die entweder linear oder verzweigt sein kann, mit Alkenoxiden. Bevorzugt enthalten diese Verbindungen Ethylenoxid in einem Verhältnis von ca. 5 bis ca. 25 mol pro mol Alkylphenol. Kommerziell erhältliche Tenside dieses Typs sind z.B. Igepal[™] CO-630 (GAF Corporation), Triton[™] X-45, X-114, X-100 und X102 (Rohm und Haas) und die Arkopal[™] N-Marken (Clariant GmbH). Diese Tenside werden als Alkylphenolalkoxilate, z.B. Alkylphenolethoxilate, bezeichnet.

20 [0029] Additionsprodukte von aliphatischen Alkoholen mit ca. 1 bis ca. 25 mol Ethylenoxid Die Alkylkette der aliphatischen Alkohole kann linear oder verzweigt, primär oder sekundär sein, und enthält im allgemeinen von 8 bis 22 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugt sind die Kondensationsprodukte von Alkoholen, die eine Alkylkette von 10 bis 20 Kohlenstoffatomen enthalten, mit 2 bis 18 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol. Die Alkylkette kann gesättigt oder auch ungesättigt sein. Ebenso können die Alkoholethoxylate eine enge Homologenverteilung des Ethylenoxides ("Narrow Range Ethoxylates") oder eine breite Homologenverteilung des Ethylenoxides ("Broad Range Ethoxylates") aufweisen. Beispiele von kommerziell erhältlichen nichtionischen Tensiden dieses Typs sind Teritol[™] 15-S-9 (Kondensationsprodukt eines C11-C15 linearen sekundären Alkohols mit 9 mol Ethylenoxid), Tergitol[™] 24-L-NMW (Kondensationsprodukt eines C12-C14 linearen primären Alkohols mit 6 mol Ethylenoxid mit enger Molgewichtsverteilung). Ebenfalls unter diese Produktklasse fallen die Genapol[™] -Marken der Clariant GmbH.

30 Additionsprodukte von Ethylenoxid mit einer hydrophoben Base, gebildet aus der Kondensation von Propylenoxid mit Propylenglykol

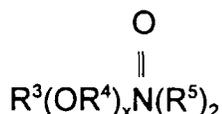
[0030] Der hydrophobe Teil dieser Verbindungen hat bevorzugt ein Molekulargewicht zwischen ca. 1500 und 1800 auf und ist wasserunlöslich. Die Anlagerung von Polyoxyethyleinheiten an diesem hydrophoben Teil führt zu einer Verbesserung der Wasserlöslichkeit des gesamten Moleküls. Das Produkt ist flüssig bis zu einem Polyoxyethylengehalt von ca. 50 % des Gesamtgewichtes des Kondensationsproduktes, was einer Kondensation mit bis zu ca. 40 mol Ethylenoxid entspricht. Kommerziell erhältliche Beispiele dieser Produktklasse sind die Pluronic[™]-Marken der BASF und die Genapol[™] PF-Marken der Clariant GmbH.

40 Additionsprodukte von Ethylenoxid mit einem Reaktionsprodukt von Propylenoxid und Ethylendiamin.

[0031] Die hydrophobe Einheit dieser Verbindungen besteht aus dem Reaktionsprodukt von Ethylendiamin und überschüssigem Propylenoxid und weist im allgemeinen ein Molekulargewicht von ca. 2500 bis 3000 auf. Diese hydrophobe Einheit wird soweit mit Ethylenoxid kondensiert, bis das Kondensationsprodukt ca. 40 Gew.-% bis ca. 80 Gew.-% Polyoxyethylen enthält und ein Molekulargewicht von ca. 5000 bis 11000 aufweist. Kommerziell erhältliche Beispiele dieser Verbindungsklasse sind die Tetronic[™]-Marken der BASF und die Genapol[™] PN-Marken der Clariant GmbH.

Semipolare nichtionische Tenside

50 [0032] Diese spezielle Kategorie von nichtionischen Verbindungen umfaßt wasserlösliche Aminoxide, Phosphinoxide und Sulfoxide, die einen Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatome und ein bzw. zwei Alkylgruppen oder Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen enthalten. Zu dieser Art von Tensiden gehören auch Aminoxide der Formel



ein, worin R^3 eine Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkylphenolgruppe oder Mischungen hiervon darstellt mit einer Kettenlänge von 8 bis 22 Kohlenstoffatome, R ist eine Alkyl- oder Hydroxyalkylengruppe mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hiervon, jeder Rest R^5 ist eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Polyethylenoxidgruppe mit 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten. Die R^5 -Gruppen können miteinander über ein Sauerstoff oder Stickstoffatom verbunden sein und somit einen Ring bilden. Aminoxide dieser Art sind besonders C_{10} - C_{18} -Alkyldimethylaminoxide und C_8 - C_{12} -Alkoxyethyl-dihydroxyethylaminoxide.

Fettsäureamide

[0033] Fettsäureamide besitzen die Formel



worin R^6 eine Alkylgruppe mit 7 bis 21, bevorzugt mit 9 bis 17 Kohlenstoffatomen ist und jeder Rest R Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl und $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}$ ist, wobei x von 1 bis 3 variiert. Bevorzugt sind C_8 - C_{20} -Amide, -monoethanolamide, -diethanolamide und -isopropanolamide.

Nichtionischen Tenside

[0034] Typische Beispiele für weitere geeignete nichtionische Tenside sind Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Alk(en)yloligoglycoside, Fettsäure-N-alkylglucamide und Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Sojabasis). Das Gewichtsverhältnis zwischen nicht ionischen Tenside und Süßmolke kann in sehr weiten Grenzen schwanken. Vorteilhaft ist ein Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid zu Süßmolke von 1:25.

[0035] Geeignete nichtionische Tenside werden ganz allgemein in US 3,929,678 beschrieben. Eine Auswahl wird nachfolgend gegeben.

Polyethylen-, Polypropylen- und Polybutylenoxidaddukte von Alkylphenolen

[0036] Allgemein werden hier die Polyethylenoxidkondensate bevorzugt. Diese Verbindungen umfassen die Kondensationsprodukte von Alkylphenolen mit einer Alkylgruppe von 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, die entweder linear oder verzweigt sein kann, mit Alkenoxiden. Bevorzugt enthalten diese Verbindungen Ethylenoxid in einem Verhältnis von ca. 5 bis ca. 25 mol pro mol Alkylphenol. Kommerziell erhältliche Tenside diesen Typs sind z.B. Igepal™ CO-630, Triton™ X-45, X-114, X-100 und X-102.

[0037] Die erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten, je nach Anwendungszweck, neben den genannten Tensiden noch die jeweils spezifischen Hilfs- und Zusatzstoffe beispielsweise Gerüststoffe, Schauminhibitoren, Salze, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Lösungsvermittler, Enzyme, Verdickungsmittel, Konservierungsmittel, Duft- und Farbstoffe, Perlglanzmittel, Emulgatoren, Überfettungsmittel, biogene Wirkstoffe (Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe), Sequestrieremittel.

[0038] Als organische und anorganische Gerüststoffe eignen sich neutral oder insbesondere alkalisch reagierende Salze, die Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden vermögen. Geeignete und insbesondere ökologisch unbedenkliche Buildersubstanzen sind feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe vom Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g aufweisen. In nicht wäßrigen Systemen werden bevorzugt Schichtsilikate eingesetzt. Zeolithe und Schichtsilikate können in einer Menge bis zu 20 Gew.-% im Mittel enthalten sein. Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Percarbonsäuren, wie Citronensäure, Nitriloacetat (NTA), Ethylendiamintetraessigsäure. Analog hierzu können auch polymere Carboxylate und deren Salze eingesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise die Salze homopolymerer oder copolymerer Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure und auch Polyvinylpyrrolidon und Urethane. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen

2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf die freie Säure. Insbesondere sind auch wasserlösliche Polyacrylate geeignet, die beispielsweise mit etwa 1 % eines Zuckerpolyallylethers quervernetzt sind und die eine relative Molekülmasse oberhalb einer Million besitzen. Beispielsweise hierfür sind die unter den Namen Carbopol 940 und 941 erhältlichen Polymere. Die quervernetzten Polyacrylate werden in Mengen nicht über 1 Gew.-%, vorzugsweise

5 in Mengen von 0,2 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt.

Diese Gerüstsubstanzen können in Mengen bis zu 5 Gew.-% eingesetzt werden.

[0039] Die erfindungsgemäßen Mittel können als Schauminhibitoren Fettsäurealkylesteralkoxylylate, Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwaxse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure, enthalten. Mit Vorteil können auch Gemische

10 verschiedener Schauminhibitoren verwendet werden, z.B. solche aus Silikonöl, Paraffinöl oder Wachsen. Vorzugsweise sind Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche oder dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

[0040] Flüssigwaschmittel können optische Aufheller beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten, die sich gut in die Dispersion einarbeiten lassen. Der maximale Gehalt an Aufhellern in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt 0,5 Gew.-%, vorzugsweise werden Mengen von 0,02 bis 0,25 Gew.-% eingesetzt.

15 **[0041]** Die gewünschte Viskosität der Mittel kann durch Zugabe von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln oder durch Zugabe einer Kombination aus organischen Lösungsmitteln und Verdickungsmitteln eingestellt werden.

Prinzipiell kommen als organische Lösungsmittel alle ein- oder mehrwertigen Alkohole in Betracht. Bevorzugt werden Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, geradkettiges und verzweigtes

20 Butanol, Glycerin und Mischungen aus den genannten Alkoholen eingesetzt. Weitere bevorzugte Alkohole sind Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse unter 2000. Insbesondere ist ein Einsatz von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 600 und in Mengen bis zu 45 Gew.-% und von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 400 und 600 in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% bevorzugt. Eine vorteilhafte Mischung aus Lösungsmitteln besteht aus monomerem Alkohol, beispielsweise Ethanol und Polyethylenglykol im Verhältnis 0,5:1

25 bis 1,2:1, wobei erfindungsgemäße Flüssigwaschmittel 8 bis 12 Gew.-% einer solchen Mischung enthalten können. Weitere geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Triacetin (Glycerintriacetat) und 1-Methoxy-2-propanol.

Als Verdickungsmittel werden bevorzugt gehärtetes Rizinusöl, Salze von langkettigen Fettsäuren, die vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titan-Stearate oder die Natrium und/oder Kaliumsalze der Behensäure, sowie Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid eingesetzt.

30 **[0042]** Als Enzyme kommen Proteasen, Lipasen, Amylasen bzw. deren Gemische in Frage. Ihr Anteil kann 0,2 bis 1 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägersubstanzen adsorbiert werden und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein.

[0043] Um Spuren von Schwermetallen zu binden, können die Salze von Polyphosphorsäuren, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTPMP) eingesetzt werden.

[0044] Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentadiol oder Sorbinsäure.

40 **[0045]** Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht.

[0046] Als Salze bzw. Stellmittel kommen beispielsweise Natriumsulfat, Natriumcarbonat oder Natriumsilikat (Wasserglas) in Betracht.

Als typische Einzelbeispiele für weitere Zusatzstoffe sind Natriumborat, Stärke, Saccharose, Polydextrose, TAED, Stilbenverbindungen, Methylcellulose, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, Seifen und Silicone zu nennen.

45 **[0047]** Mit dem erfindungsgemäßen Einsatz von Süßmolke-Pulver in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in Haushaltsreinigungsmitteln, wie Handgeschirrspülmittel, flüssige Allzweckreiniger und Feinwaschmitteln, lassen sich besonders hautschonende, umweltfreundliche und leistungsstarke Reinigungsmittel auf Basis eines Naturproduktes herstellen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

50

Beispiele

Handgeschirrspülmittel

5 Beispiel 1

[0048]

10

A	Hostapur SAS 60	8.00 Gew.-%
	Genapol LRO flüssig	5.00 Gew.-%
	Genagen LAB	2.00 Gew.-%
	Serusweet 83	4.00 Gew.-%
B	Wasser	
C	Acticide SPX-(L)	0.20 Gew.-%

15

20

Beispiel 2

[0049]

25

A	Hostapur SAS 60	6.00 Gew.-%
	Genapol LRO flüssig	7.20 Gew.-%
	Genagen LAB	1.80 Gew.-%
	Serusweet 83	6.00 Gew.-%
B	Wasser	
C	Acticide SPX-(L)	0.20 Gew.-%

30

35

Beispiel 3

40

[0050]

45

A	Hostapur SAS 60	20.00 Gew.-%
	Genapol LRO flüssig	4.50 Gew.-%
	Genagen LAB	0.50 Gew.-%
	Serusweet 83	4.00 Gew.-%
B	Wasser	
C	Acticide SPX-(L)	0.20 Gew.-%

50

55

EP 0 897 973 A1

Beispiel 4

[0051]

5

10

15

A	Hostapur SAS 60	20.50 Gew.-%
	Genapol LRO flüssig	4.00 Gew.-%
	Genagen LAB	0.50 Gew.-%
	Serusweet 83	6.00 Gew.-%
B	Wasser	
C	Acticide SPX-(L)	0.20 Gew.-%

Herstellung:

20 [0052] Alle Komponenten von A nacheinander in B einrühren. Abschließend C zugeben.

Allzweckreiniger

Beispiel 1

25

[0053]

30

35

A	Hostapur SAS	7.80 Gew.-%
	Genapol DU 080	2.00 Gew.-%
B	tri-Natriumcitrat-2-hydrat	5.00 Gew.-%
C	Wasser (ca. 40 - 50°C)	
D	Serusweet 83	6.00 Gew.-%
	Acticide SPC-(L)	0.20 Gew.-%

40 Herstellung

[0054] Komponenten A miteinander vermischen. B in C lösen; diese Lösung in A einrühren. Danach die Komponenten D zufügen.

45 Beispiel 2

[0055]

50

55

A	Genapol DU 080	10.00 Gew.-%
	Diethylenglykolmonobutylether	4.95 Gew.-%
B	Wasser	

EP 0 897 973 A1

(fortgesetzt)

C	Hostapur SAS 60	8.40 Gew.-%
	Genapol ZROflüssig	1.40 Gew.-%
	Serusweet 83 (Fa. Diedrichs)	6.00 Gew.-%
D	Acticide SPC-(L)	0.20 Gew.-%

Herstellung

[0056] Alle Komponenten von A nacheinander in B lösen, danach die Komponenten von C einrühren, abschließend D zugeben.

Feinwaschmittel für Handwäsche

Beispiel 1

[0057]

A	Genapol DU 80	6.00 Gew.-%
	Fettsäuremischung (Prifac 7949: Palmkernöl-/Ölsäure)	5.00 Gew.-%
	Kaliumhydroxid (w = 85 %)	0.80 Gew.-%
	Triethanolamin	0.69 Gew.-%
B	E-Wasser (ca. 50°C)	
C	Hostapur SAS 60	5.10 Gew.-%
	tri-Natriumcitrat-2-hydrat	5.00 Gew.-%
D	Ethanol	2.00 Gew.-%
	Citronensäure-1-hydrat	0.20 Gew.-%
	Serusweet 83	6.00 Gew.-%
E	Acticide SPX-(L)	0.20 Gew.-%

Herstellung

[0058] Komponenten A vermischen, B dazugeben und gut lösen. Danach die Komponenten & einrühren und auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Komponenten D nacheinander hinzufügen, abschließend E zufügen.

[0059] Chemische Beschreibung der eingesetzten Handelsprodukte

Hostapur[®] SAS 60: sekundäres Natriumalkansulfonat
Genapol[®] LRO flüssig: C12/C14-Natriumalkyldiglycolethersulfat
Genagen[®] LAB: C12/C14-Alkyldimethylbetain
Genapol[®] DU 080: C11 Oxoalkoholpolyglykolether mit 8 Ethylenoxid
Genapol[®] ZRO flüssig C12/C14 Natriumalkyltriglycolethersulfat

[0060] Die oben genannten Produkte sind Handelsprodukte der Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main.

Serusweet[®]: sprühgetrocknete Süßmolke, bestehend aus Laktose-Monohydrat (min. 83 %)
Mineralstoffe 8+/-2 %
Protein 4+/-1 %
Feuchtigkeit max. 3 %

Handelsprodukt der Fa. F.H. Diedrichs GmbH, Mannheim

Actacid®: Konservierungsmittel

5 Handelsprodukt der Fa. Thor Chemie GmbH, Speyer.

Patentansprüche

1. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend Süßmolke.
10
2. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 15 Gew.-% Süßmolke enthalten.
3. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2 bis 7 Gew.-% Süßmolke enthalten.
15
4. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Handgeschirrspülmittel, flüssige Allzweckreiniger oder flüssige Feinwaschmittel handelt.
- 20 5. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich anionische, kationische, amphotere und/oder nichtionische Tenside und Zusatzstoffe enthalten.
- 25 6. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Süßmolke enthalten, die 50 bis 100 Gew.-% Lactosemonohydrat, 6 bis 10 Gew.-% Mineralstoffe, 3 bis 5 Gew.-% Proteine und bis zu 3 Gew.-% Wasser enthält.

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 11 4591

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE				
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)	
X	EP 0 245 551 A (UNILEVER NV.) 19. November 1987	1,5	C11D3/384	
A	* Seite 12, Zeile 1 - Zeile 42 * ---	2,3,6		
X	WO 93 01269 A (UNILEVER PLC.) 21. Januar 1993	1		
A	* Seite 15, Zeile 22 - Zeile 26 * * Ansprüche 1,4,7 * ---	2-6		
X	GB 159 083 A (TOWNSEND C. S.) 3. August 1920 * das ganze Dokument * ---	1		
D,A	CA 2 101 622 A (GORGE HERBERT) 30. Januar 1995 * das ganze Dokument * ---	1-6		
D,A	BE 1 003 561 A (ECOVER PRODUCTS B.V.B.A) 21. April 1992 * Ansprüche * ---	1-6		
A	DE 26 38 089 A (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT) 2. März 1978 * das ganze Dokument * ---	1,5,6		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	GB 1 551 074 A (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 22. August 1979 * Seite 1, Zeile 33 - Seite 4, Zeile 61 * ---	1,4,5		C11D
A	EP 0 635 569 A (UNILEVER NV.) 25. Januar 1995 * Seite 4, Zeile 55 - Seite 5, Zeile 7 * * Seite 6, Zeile 20 - Zeile 58 * ---	1,4,5		
A	WO 97 14780 A (UNILEVER NV.) 24. April 1997 * Seite 3, Zeile 1 - Zeile 26 * ---	1,4,5		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt				
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer		
DEN HAAG	9. November 1998	Serbetsoglou, A		
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur				

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 11 4591

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	WO 94 19529 A (VOLLMOND THOMAS ; LUND HENRIK ; TOFT ANNETTE HANNE) 1. September 1994 * Seite 3, Zeile 35 - Seite 5, Zeile 9 * * Ansprüche * -----	1,5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	9. November 1998	Serbetsoglou, A	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)