

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 972 823 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
19.01.2000 Patentblatt 2000/03

(51) Int. Cl.⁷: **C11D 17/00**, C11D 3/30,
C11D 3/395, C11D 1/66

(21) Anmeldenummer: **99113021.2**

(22) Anmeldetag: **06.07.1999**

(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

(30) Priorität: **15.07.1998 DE 19831702**

(71) Anmelder: **Henkel KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **Richter, Bernd, Dr.**
42799 Leichlingen (DE)
• **Pegelow, Ulrich, Dr.**
40597 Düsseldorf (DE)

(54) **Nichtwässrige Flüssigwaschmittel mit Bleiche**

(57) Flüssige, nichtwässrige Mittel zum Waschen und Reinigen, die Tensid(e), Gerüststoff(e) und Bleichmittel enthalten, können durch den Einsatz bestimmter kationischer Stabilisierungsmittel im Hinblick auf die Bleichmittel-Stabilität verbessert werden. Zusätzlich zu den genannten Verbindungen können weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln in den Mitteln enthalten sein.

EP 0 972 823 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft nichtwäßrige, flüssige Mittel zum Waschen oder Reinigen, die nichtionische(s) Tensid(e), Gerüststoff(e) und Bleichmittel enthalten und eine erhöhte Bleichmittel-Stabilität aufweisen. Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Verwendung spezieller Stabilisierungsmittel zur Stabilisierung von Bleichmittel in nichtwäßrigen flüssigen Wasch- und/oder Reinigungsmitteln.

[0002] Wegen der leichteren Dosierung und der im allgemeinen besseren und schnelleren Löslichkeit erfreuen sich flüssige Wasch- und Reinigungsmittel beim Verbraucher zunehmender Beliebtheit. Diesen Vorteilen stehen aber auch technische Schwierigkeiten gegenüber, die bei der Herstellung und Lagerung der Mittel zu überwinden sind. So ist es nahezu unmöglich, in wäßrige Mittel ein Bleichmittel-System einzuarbeiten, da die Bleichmittel aufgrund von Hydrolyseerscheinungen stetig an Aktivität verlieren und die Mittel somit verringerte Waschleistungen an bleichbaren Anschmutzungen zeigen. Aber auch die Einarbeitung von Bleichmitteln und Bleichaktivatoren in nichtwäßrige flüssige Wasch- und Reinigungsmittel ist problembehaftet. So enthalten selbst sogenannte "wasserfreie" Mittel immer noch geringe Restmengen an Wasser, die die vorstehend genannten Hydrolyseprobleme verursachen, bzw. nehmen diese Wassermengen bei Lagerung und Verbrauch auf. Zusätzlich wird die Zersetzung von Bleichmitteln durch die Anwesenheit von Schwermetallspuren katalysiert, die sich auch in den nichtwäßrigen Lösungsmitteln, auf denen die "wasserfreien" Mittel basieren, befinden können.

[0003] Im Stand der Technik existieren mehrere Lösungsvorschläge zur Erhöhung der Stabilität von Bleichmittel-haltigen nichtwäßrigen Flüssigwaschmitteln, wobei es sich zumeist um den Einsatz bestimmter Stabilisierungsmittel handelt. So schlägt die **EP 340 989** (Colgate) beispielsweise vor, C₅₋₂₁-Fettsäuren, -Fettsäuresalze oder -Fettsäureglycerylomono- bzw. -diester als Stabilisator in nichtwäßrigen Flüssigwaschmittel einzusetzen, die Bleichmittel und Bleichaktivator enthalten. Die Verwendung von vicinalen Hydroxy-Verbindungen zu diesem Zweck wird in der **EP 344 909** (Colgate) offenbart.

[0004] Die **WO93/06201** (Henkel) beschreibt ein nichtwäßriges, flüssiges bis pastenförmiges Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend 5 bis Gew.-% hydratisierten Zeolith A, 50 bis 80 Gew.-% anionisches und/oder nichtionisches Tensid, 5 bis 20 Gew.-% Bleichmittel, bis zu bis 6 Gew.-% Bleichaktivator sowie bis zu 6 Gew.-% eines Komplexbildungsmittels für Schwermetalle.

[0005] Die **WO96/10072** (Procter & Gamble) offenbart ein Verfahren zur Herstellung nichtwäßriger bleichmittelhaltiger Flüssigwaschmittel, die eine hohe chemische und physikalische Stabilität sowie herausragende Wasch- und Bleichergebnisse aufweisen, indem man Waschmittelkomponenten feiner Korngröße in einer nichtwäßrigen Flüssigkeitsmatrix aus Alkoholethoxylaten suspendiert.

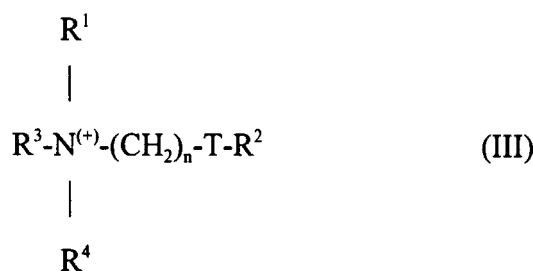
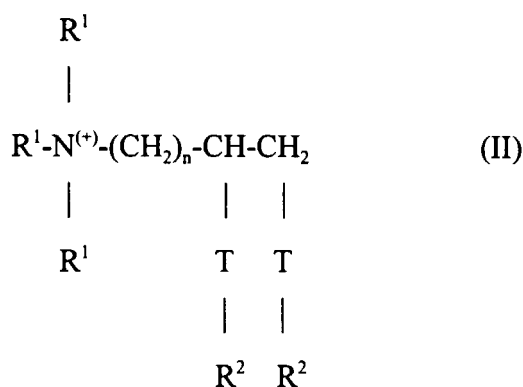
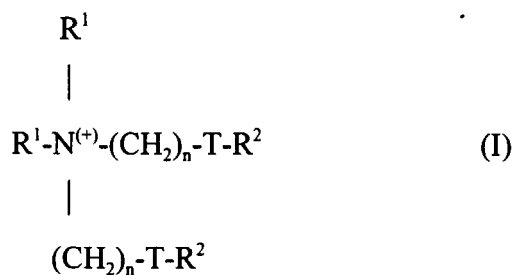
[0006] Der Einsatz weiterer Komplexbildner und/oder Radikalfänger zur Stabilisierung von Bleichmitteln wird im Stand der Technik breit beschrieben.

[0007] Der Effekt der im Stand der Technik beschriebenen Maßnahmen zur Bleichmittel-Stabilisierung in nichtwäßrigen flüssigen Mitteln ist allerdings nicht ausreichend. Bei längeren Lagerzeiten ist trotz des Einsatzes der genannten Stabilisierungsmittel eine Zersetzung der Bleichmittel und ein Verlust an Waschkraft zu beobachten.

[0008] Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein stabiles, Bleichmittel enthaltendes flüssiges Mittel zum Waschen und Reinigen bereitzustellen, welches die festen Bleichmittel in Form einer stabilen Dispersion enthält. Dabei sollen die Bleichmittel keinen Aktivitätsverlust erleiden, auch wenn die Mittel über einen längeren Zeitraum gelagert werden.

[0009] Die Lösung dieser Aufgabe gelingt, wenn man bestimmte kationische Verbindungen als Stabilisierungsmittel in die nichtwäßrigen Flüssigwaschmittel einarbeitet.

[0010] Gegenstand der Erfindung ist somit ein nichtwäßriges flüssiges Mittel zum Waschen oder Reinigen, enthaltend nichtionische(s) Tensid(e), Gerüststoff(e) und Bleichmittel, das als Stabilisierungsmittel eine oder mehrere kationische Verbindungen der Formeln I, II oder III:



worin jede Gruppe R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{1-6} -Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R^2 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{8-28} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen; $R^3 = R^1$ oder $(CH_2)_n-T-R^2$; $R^4 = R^1$ oder R^2 oder $(CH_2)_n-T-R^2$; $T = -CH_2-$, $-O-CO-$ oder $-CO-O-$ und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist, enthält.

[0011] Unter dem Begriff "nichtwässrig" sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Mittel zu verstehen, die nur geringe Mengen an freiem, also nicht als Kristallwasser oder in sonstiger Weise gebundenem, Wasser enthalten. Da selbst nichtwässrige Lösungsmittel und Rohstoffe (insbesondere solche technischer Qualitäten) gewisse Wassergehalte aufweisen, sind vollkommen wasserfreie Mittel im industriellen Maßstab nur mit großem Aufwand und hohen Kosten herstellbar. In den "nichtwässrigen" Mitteln der vorliegenden Erfindung sind also geringe Mengen an freiem Wasser tolerierbar, die unter 5 Gew.-%, vorzugsweise unter 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel, liegen.

[0012] Die flüssigen Mittel der vorliegenden Erfindung können innerhalb eines breiten Viskositätsbereiches hergestellt werden. So sind nicht nur dünnflüssige und leichtbewegliche erfindungsgemäße Mittel herstellbar, sondern auch dickflüssige bis pastöse Mittel mit höheren Viskositäten. Die Konsistenz der pastenförmigen Mitteln kann auch streich- bzw. schneidfähig sein - auch in solchen Mitteln führt der Einsatz der kationischen Stabilisierungsmittel zu den

erfindungsgemäßen Effekten der Bleichmittel-Stabilisierung.

[0013] Die kationischen Stabilisierungsmittel können in variierenden Mengen in die erfindungsgemäßen Mittel eingebracht werden. Üblicherweise wird der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an kationischen Stabilisierungsmittel der genannten Formeln 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 6 Gew.-% und insbesondere 2 bis 4 Gew.-% betragen. Bevorzugt einzusetzende kationische Stabilisierungsmittel werden durch die Veresterung von Triethanolamin mit langkettigen Fettsäuren und nachfolgende Quaternierung gewonnen. Sowohl die Veresterung als auch die Quaternierung erfolgen dabei in an sich bekannter Weise, wobei die Verwendung von Dimethylsulfat als Quaternierungsreagens bevorzugt ist. Bevorzugte Mittel enthalten als kationisches Stabilisierungsmittel einen quaternierten Triethanolaminester.

[0014] Unter den kationischen Stabilisierungsmitteln sind weiterhin Verbindungen bevorzugt, die sich von der oben genannten Formel I ableiten und in denen jede Gruppe R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Methyl-, Ethyl- und 2-Hydroxyethylgruppen; jede Gruppe R^2 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{8-23} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen, vorzugsweise aus C_{10-20} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen und insbesondere aus C_{12-18} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen, $T = O-CO-$ und $n = 1, 2$ oder 3 ist. Solche kationischen Stabilisierungsmittel sind im Handel beispielsweise unter den Bezeichnungen Stepantex[®] VA 90, Stepantex[®] VS 90 (Warenzeichen der Firma Stepan) oder Dehyquart[®] AU 46 bzw. Dehyquart[®] AU 57 (Warenzeichen der Firma Henkel/Pulcra) erhältlich.

[0015] Die erfindungsgemäß einzusetzenden kationischen Stabilisierungsmittel können allein oder in Kombination mit anderen aus dem Stand der Technik bekannten Stabilisierungsmitteln zusammen eingesetzt werden. Die im Stand der Technik beschriebenen Stabilisierungsmittel lassen sich dabei in drei große Gruppen einteilen: Antioxidantien, Trockenmittel und Komplexbildner.

[0016] Als Antioxidantien können dabei beispielsweise durch sterisch gehinderte Gruppen substituierte Phenole, Bisphenole und Thiobisphenole verwendet werden. Andere Substanzklassen sind aromatische Amine, bevorzugt sekundäre aromatische Amine und substituierte p-Phenylendiamine, Phosphorverbindungen mit dreiwertigem Phosphor wie Phosphine, Phosphite und Phosphonite, Endiol-Gruppen enthaltende Verbindungen, sogenannte Reduktone, wie die Ascorbinsäure und ihre Derivate, Organoschwefelverbindungen, wie die Ester der 3,3'-Thiodipropionsäure mit C_{1-18} -Alkanolen, insbesondere C_{10-18} -Alkanolen, Metallionen-Desaktivatoren, die in der Lage sind, die Autooxidation katalysierende Metallionen, wie z.B. Kupfer, zu komplexieren, wie EDTA, Nitrilotriessigsäure etc. und ihre Mischungen. Eine große Zahl an Beispielen für solche Antioxidationsmittel ist in der **DE 196 16 570** (BASF AG) zusammengefaßt - die dort genannten Antioxidantien können im Rahmen der vorliegenden Erfindung problemlos in Kombination mit den kationischen Stabilisierungsmitteln eingesetzt werden.

[0017] Trockenmittel, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung in Kombination mit kationischen Stabilisierungsmitteln eingesetzt werden können, sind beispielsweise anorganische Salze, die zur Hydratbildung befähigt sind und dadurch freies Wasser binden. Exemplarisch seien hier wasserfreies Magnesium- oder Natriumsulfat genannt. Auch überrocknete Silikate und Aluminiumsilikate wie beispielsweise Aerogele oder überrocknete Zeolithe gehören dieser Verbindungsklasse an. Selbstverständlich lassen sich auch organische Trockenmittel einsetzen, wobei hier beispielhaft Stoffe zu nennen sind, die unter Wasseraufnahme quellen und das aufgenommene Wasser unter den Bedingungen im nichtwäßrigen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel nicht abgeben. In diese Klasse fallen beispielsweise Cellulose und Stärke sowie ihre Derivate wie Carboxymethylcellulose und -stärke, Hydroxypropylcellulose und -stärke usw.

[0018] In die Gruppe der Komplexbildner fallen beispielsweise die Alkalisalze der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder der Nitrilotriessigsäure (NTA) sowie Alkalimetallsalze von anionischen Polyelektrolyten wie Polyacrylate, Polymaleate und Polysulfonate. Weiterhin sind niedermolekulare Hydroxycarbonsäuren wie Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure oder Gluconsäure und ihre Salze geeignet. Geeignete Komplexbildner können weiterhin ausgewählt sein aus Organophosphonaten wie beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) sowie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBS-AM). Diese Komplexmierungsmittel können beispielsweise in Mengen zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen um 1 Gew.-% in die erfindungsgemäßen Mittel eingebracht werden.

[0019] Als wesentlichen Bestandteil enthalten die erfindungsgemäßen Mittel ein oder mehrere nichtionische(s) Tensid(e). Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12-18} -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).

Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0020] Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0021] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung **JP 58/217598** beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung **WO-A-90/13533** beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

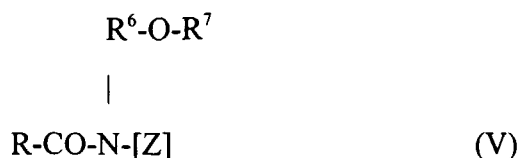
[0022] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0023] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (IV),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^5 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

[0024] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (V),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^6 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^7 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4} -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[0025] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung **WO-A-95/07331** durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0026] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind nichtwässrige Flüssigwaschmittel bevorzugt, die 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 65 Gew.-% und insbesondere 20 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten, vorzugsweise ethoxylierten oder ethoxylierten und propoxylierten, Alkohole und/oder

Carbonsäuren mit 8 bis 28, vorzugsweise 10 bis 20 und insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, enthalten.

[0027] Zusätzlich zu den nichtionischen Tensiden können die erfindungsgemäßen Mittel anionische Tenside enthalten. Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Bewacht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonylierten Methyl- ester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0028] Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0029] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbestern sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN[®] erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

[0030] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0031] Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkoholreste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0032] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0033] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0034] Bevorzugte Flüssigwaschmittel enthalten zusätzlich anionische Tenside, vorzugsweise aus der Gruppe der Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate und Fettsäureseifen.

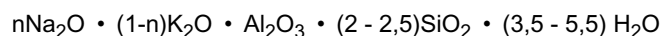
[0035] Neben tensidischen Bestandteilen und dem kationischen Stabilisierungsmittel enthalten die erfindungsgemäßen nichtwäßrigen flüssigen Mittel Gerüststoffe. können dabei alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe in die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eingebracht werden, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und -wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen- auch die Phosphate.

[0036] Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel NaMSi_xO_{2x+1} • H₂O, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate Na₂Si₂O₅ • yH₂O bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das

in der internationalen Patentanmeldung **WO-A-91/08171** beschrieben ist.

[0037] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Über Trocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar schaffe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung **DE-A- 44 00 024** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundingierte amorphe Silikate und über trocknete röntgenamorphe Silikate.

[0038] Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP[®] (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX[®] vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. Die Zeolithe können auch als über trocknete Zeolithe mit geringeren Wassergehalten eingesetzt werden und eignen sich dann aufgrund ihrer Hygroskopizität zur Entfernung unerwünschter Restspuren an freiem Wasser.

[0039] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Triphosphate.

[0040] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Amino-carbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen, wobei Natriumcitrat besonders bevorzugt ist.

[0041] Der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an Gerüststoffen beträgt üblicherweise 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%. Bevorzugte nichtwäßrige Flüssigwaschmittel enthalten als Gerüststoffe wasserlösliche Gerüststoffe, vorzugsweise aus der Gruppe der Oligo- und Polycarboxylate, der Carbonate und der kristallinen und/oder amorphen Silikate. Unter diesen Verbindungen haben sich die Salze der Citronensäure als besonders geeignet erwiesen, wobei die Alkali- und hierunter insbesondere die Natriumsalze bevorzugt sind.

[0042] Die erfindungsgemäßen nichtwäßrigen flüssigen Mittel zum Waschen oder Reinigen enthalten ein oder mehrere Bleichmittel. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Die Menge an Bleichmittel in den erfindungsgemäßen Mitteln liegt üblicherweise oberhalb von 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 35 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

[0043] Zusätzlich zu den genannten Stoffen können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten, beispielsweise aus der Gruppe der Bleichaktivatoren, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren.

[0044] Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen

dungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylen-
 5 diamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukosyl (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

10 **[0045]** Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

15 **[0046]** Der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an Bleichaktivatoren bzw. Bleichkatalysatoren kann dabei zwischen einem und 15 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 12 Gew.-% und insbesondere zwischen 5 und 10 Gew.-% liegen.

[0047] Als Enzyme kommen solche aus der Masse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom
 20 Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder
 25 Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Mitteln kann beispielsweise etwa 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 5 Gew.-% betragen.

[0048] Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich,
 30 wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nicht-ionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Pht-
 35 thalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

[0049] Die nichtwässrigen Mittel zum Waschen oder Reinigen können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-
 40 1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

45 **[0050]** Farb- und Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Wasch- oder Reinigungsleistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxye-
 50 thylisobutytrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie
 55 Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Eben-

falls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0051] Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

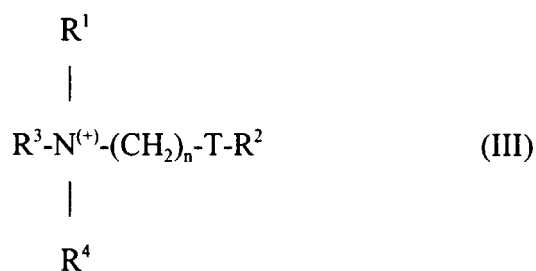
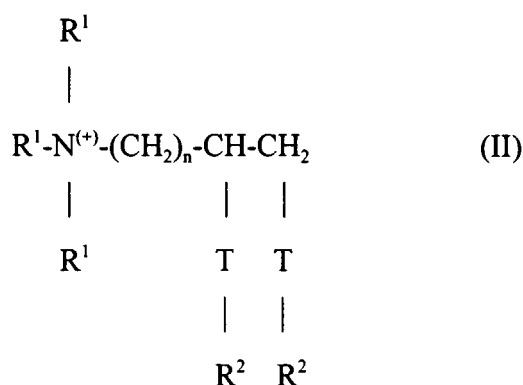
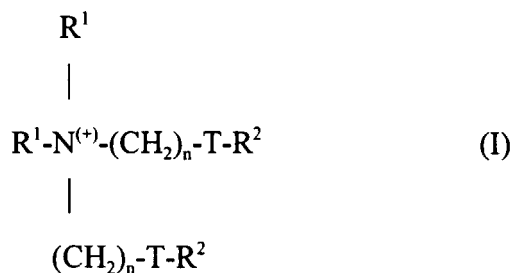
[0052] Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

[0053] Wie bereits eingangs erwähnt können die erfindungsgemäßen nichtwäßrigen flüssigen Mittel in ihrer Viskosität den speziellen Anforderungen an unterschiedliche Anwendungsgebiete angepaßt werden. So lassen sich dünnflüssige und leichtbewegliche Mittel formulieren, aber auch dickerflüssige bis pastöse Mittel zum Waschen oder reinigen, die im Markt als Gele bezeichnet werden, sind herstellbar. Auch Mittel, die unter dem Einfluß der Schwerkraft nicht fließen, also nicht mehr gießbar sind und eine streich- bis schneidfähige Konsistenz aufweisen, lassen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung problemlos herstellen. Üblicherweise liegt die Viskosität der Mittel für eine Vielzahl von Anwendungsbereichen zwischen 500 und 50.000 mPas, wobei Werte zwischen 1000 und 10.000 mPas bevorzugt sind und Werte zwischen 3000 und 5000 mPas besonders bevorzugt sind ($T = 70^{\circ}\text{C}$, Scherrate: 100 s^{-1}). Für Anwendungsgebiete, in denen eine nichtgießbare Konsistenz gewünscht ist (beispielsweise Waschmittelpasten für automatische Dosierer in gewerblichen Waschmaschinen) kann eine wesentlich höhere Viskosität angezeigt sein - dies kann bis hin zu formstabilen Massen führen, bei denen eine Viskosität im obigen Sinne nicht mehr sinnvoll angegeben werden kann.

[0054] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel erfolgt in an sich bekannter Weise durch Vermischen der Inhaltsstoffe in Rührkesseln. Sofern es für ein bestimmtes Endprodukt gewünscht ist, können die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Feststoffe durch einen Naßmahlschritt weiter zerkleinert werden, um die Separationsstabilität der Mittel weiter zu erhöhen. Für solche dem Fachmann geläufigen Operationen eignen sich beispielsweise Kolloidmühlen, Walzenstühle oder Ringspalt- bzw. Rührwerk-Kugelmühlen.

[0055] Die Zugabe der erfindungsgemäß einzusetzenden kationischen Stabilisierungsmittel kann dabei an jeder Stelle in einem solchen üblichen Herstellprozeß erfolgen. Es ist beispielsweise möglich, das Bleichmittel mit den kationischen Stabilisatoren zu beschichten und diese beschichteten Bleichmittel-Teilchen in einem Rührkessel zu den anderen Inhaltsstoffen zu geben, wobei auch hier selbstverständlich ein Mahlschritt folgen kann. Auch eine Zugabe der kationischen Stabilisierungsmittel als feste oder pastöse Reinsubstanz oder als Lösung ist sowohl vor als auch nach einem Mahlschritt problemlos möglich. Üblicherweise werden Bleichmittel und Bleichaktivatoren nicht gemeinsam vor dem Mahlen in die Mittel inkorporiert, da der innige Kontakt der Stoffe beim Mahlen die Zersetzung fördern kann. Erfolgt die Zugabe der Bleichaktivatoren nach einem Mahlschritt, so können die kationischen Stabilisatoren in diesem Rühr- und Homogenisierungsschritt zugegeben werden, wobei es selbstverständlich auch möglich ist, die Bleichaktivatoren mit den kationischen Stabilisatoren zu beschichten.

[0056] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung von kationischen Stabilisierungsmitteln der Formeln I, II oder III:



worin jede Gruppe R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{1-6} -Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R^2 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{8-28} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen; $R^3 = R^1$ oder $(CH_2)_n-T-R^2$; $R^4 = R^1$ oder R^2 oder $(CH_2)_n-T-R^2$; $T = -CH_2-$, $-O-CO-$ oder $-CO-O-$ und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist, zur Bleichmittel-Stabilisierung in nichtwässrigen Flüssigwaschmitteln. Der Einsatz der genannten Verbindungen führt zu flüssigen Mitteln, die eine erhöhte Bleichmittel-Stabilität aufweisen und diese Eigenschaft auch über lange Lagerintervalle hinweg beibehalten.

Beispiele:

[0057] Zur schnellen Beurteilung der Zersetzungsstabilität von Flüssigprodukten hat sich die isotherme Mikrokalometrie als besonders geeignet erwiesen. Bei diesem Untersuchungsverfahren wird die Wärmetönung der in der Regel exothermen Zersetzungsreaktion auch in kleinen Probenmengen sehr empfindlich nachgewiesen. Im allgemeinen ist die Stabilität gegenüber Zersetzung eines gegebenen Systems um so höher, je kleiner die in einem bestimmten Zeitraum produzierte Wärmemenge in Joule ist.

[0058] Für die vorliegenden Untersuchungen wurde ein isothermes Mikrokalorimeter TAM 2277 (Firma Thermometric AB, Schweden) verwendet. Dieses erfaßt kontinuierlich die pro Zeiteinheit gebildete Wärmemenge einer Probe in Watt.

[0059] Zur Bestimmung der integralen Wärmemenge wurden jeweils 1 g eines Flüssigwaschmittels in einer 4 ml-Glasampulle luftdicht eingeschlossen und die Wärmetönung dieser Probe bei einer Temperatur von 40°C über einen

Zeitraum von mehreren Tagen im Mikrokalorimeter verfolgt. Zur Auswertung wurde die Wärmeleistung über den Untersuchungszeitraum (120 h) integriert.

[0060] Das untersuchte erfindungsgemäße Flüssigwaschmittel E enthielt dabei ein kationisches Stabilisierungsmittel, während das Vergleichsbeispiel V frei von den erfindungsgemäß eingesetzten Stabilisierungsmitteln war. Beiden Rezepturen wurden jeweils geringe Mengen Wasser und Fe(III)-Ionen zugegeben, um realistische Bedingungen (Kontamination durch Produktionsanlagen etc.) zu simulieren. Die Zusammensetzung der Flüssigwaschmittel zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Flüssigwaschmittel (Gewichtsteile)		
	E	V
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	50,0	50,0
Natriumperborat-Monohydrat	20,0	20,0
3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxytoluol	0,1	0,1
Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	0,6	0,6
Trinatriumcitrat	10,0	10,0
C ₁₂₋₁₈ -Fettsäure, Na-Salz	0,2	0,2
Tetraacetylenhendiämin	6,0	6,0
Stepantex® VA 90*	2,0	-
Wasser	1,0	1,0
Fe ³⁺	10 ppm	10 ppm

* Ditalgacyloxyethyl-hydroxyethyl-methylammonium-methoxy-sulfat, 90 %-ig in Isopropanol, Handelsprodukt der Firma Stepan

[0061] Beide Rezepturen wurden in beschriebener Weise im Mikrokalorimeter über einen Zeitraum von 120 Stunden untersucht. Die über den gesamten Meßzeitraum gebildete Wärmemenge wurde durch Integration erhalten, daneben wurden die momentanen Wärmemengen P₈₀, P₁₀₀ und P₁₂₀ nach 80, 100 bzw. 120 Stunden bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2:

Tabelle 2

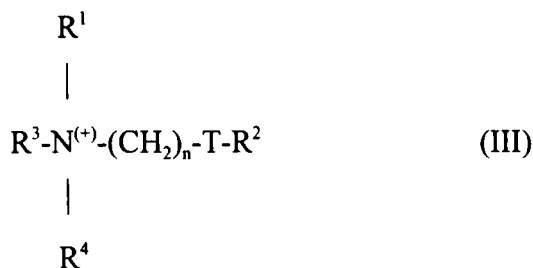
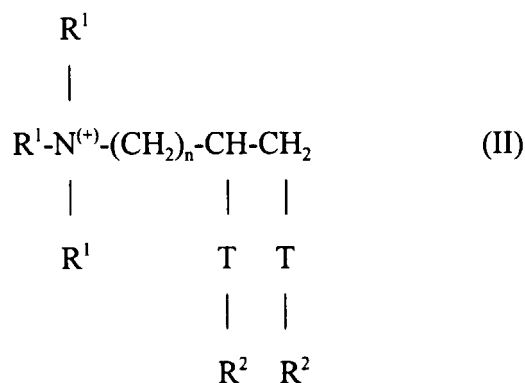
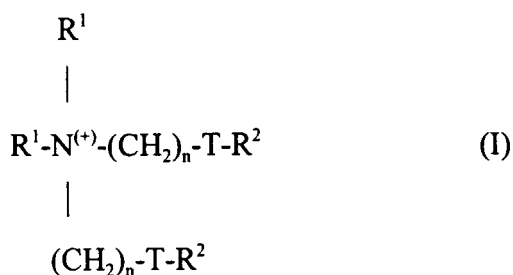
momentane und integrale Wärmemengen [µW, J]				
Rezeptur	integrale Wärmemenge über 120 Stunden [J]	P ₈₀ [µW]	P ₁₀₀ [µW]	P ₁₂₀ [µW]
V	32	68	72	78
E	30	58	52	47

[0062] Bei der erfindungsgemäßen Rezeptur E wird gegenüber der Vergleichsprobe V eine geringere integrale Wärmemenge gefunden. Außerdem nimmt bei E die momentane Wärmeentwicklung immer weiter ab, während sie bei V weiter ansteigt. Dies beweist die im Vergleich zu V höhere Stabilität der erfindungsgemäßen Formulierung E.

Patentansprüche

1. Nichtwässriges flüssiges Mittel zum Waschen oder Reinigen, enthaltend nichtionische(s) Tensid(e), Gerüststoff(e) und Bleichmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es als Stabilisierungsmittel eine oder mehrere kationische Verbin-

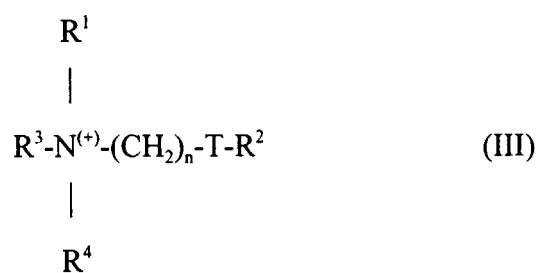
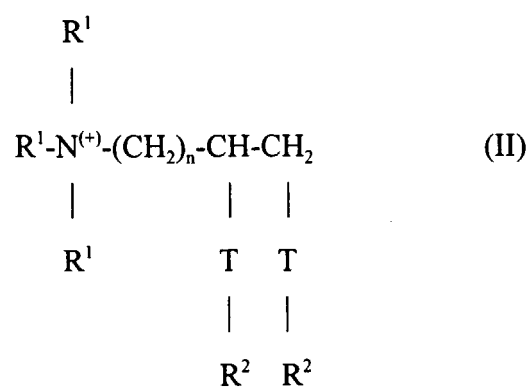
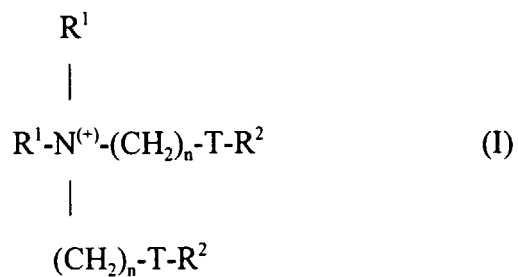
dungen der Formeln I, II oder III:



worin jede Gruppe R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{1-6} -Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R^2 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{8-28} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen; $\text{R}^3 = \text{R}^1$ oder $(\text{CH}_2)_n\text{-T-R}^2$; $\text{R}^4 = \text{R}^1$ oder R^2 oder $(\text{CH}_2)_n\text{-T-R}^2$; $\text{T} = \text{-CH}_2\text{-}$, -O-CO- oder -CO-O- und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist, enthält.

2. Nichtwäßriges Flüssigwaschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 6 Gew.-% und insbesondere 2 bis 4 Gew.-% des kationischen Stabilisierungsmittels enthält.
3. Nichtwäßriges Flüssigwaschmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als kationisches Stabilisierungsmittel ein quaternierter Triethanolaminester eingesetzt wird.
4. Nichtwäßriges Flüssigwaschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als kationisches Stabilisierungsmittel eine Verbindung der Formel I eingesetzt wird, in der jede Gruppe R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Methyl-, Ethyl- und 2-Hydroxyethylgruppen; jede Gruppe R^2 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{8-28} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen, vorzugsweise aus C_{10-20} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen und insbesondere aus C_{12-18} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen, $\text{T} = \text{O-CO-}$ und $n = 1, 2$ oder 3 ist.

5. Nichtwäßriges Flüssigwaschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 65 Gew.-% und insbesondere 20 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten, vorzugsweise ethoxylierten oder ethoxylierten und propoxylierten, Alkohole und/oder Carbonsäuren mit 8 bis 28, vorzugsweise 10 bis 20 und insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, enthält.
6. Nichtwäßriges Flüssigwaschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich anionische Tenside, vorzugsweise aus der Gruppe der Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate und Fettsäureseifen, enthält.
7. Nichtwäßriges Flüssigwaschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Gerüststoffe wasserlösliche Gerüststoffe, vorzugsweise aus der Gruppe der Oligo- und Polycarboxylate, der Carbonate und der kristallinen und/oder amorphen Silikate, eingesetzt werden.
8. Nichtwäßriges Flüssigwaschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend weiterhin einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Bleichaktivatoren, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren.
9. Verwendung von kationischen Stabilisierungsmitteln der Formeln I, II oder III:



worin jede Gruppe R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{1-6} -Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R^2 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{8-28} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen; $\text{R}^3 = \text{R}^1$ oder $(\text{CH}_2)_n\text{-T-R}^2$; $\text{R}^4 = \text{R}^1$ oder R^2 oder $(\text{CH}_2)_n\text{-T-R}^2$; $\text{T} = \text{-CH}_2\text{-}$, -O-CO- oder -CO-O- und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist, zur Bleichmittel-Stabilisierung in nichtwässrigen Flüssigwaschmitteln.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 3021

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 4 789 496 A (BROZE GUY ET AL) 6. Dezember 1988 (1988-12-06)	1,2,5,7-9	C11D17/00 C11D3/30
A	* Beispiel I *	4	C11D3/395 C11D1/66
D,A	WO 93 06201 A (HENKEL KGAA) 1. April 1993 (1993-04-01) * Zusammenfassung; Tabelle 1 *	1,5-8	
A	EP 0 688 859 A (PROCTER & GAMBLE) 27. Dezember 1995 (1995-12-27) * Beispiel I *	1,2,4-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		18. Oktober 1999	
		Prüfer	
		Saunders, T	
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 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	

EPO FORM 1503 03.82 (P4C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 3021

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 18-10-1999.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-10-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4789496 A	06-12-1988	AT 396114 B	25-06-1993
		AT 218586 A	15-10-1992
		AU 592812 B	25-01-1990
		AU 6096486 A	26-02-1987
		BE 905291 A	19-02-1987
		BR 8603961 A	31-03-1987
		CA 1293905 A	07-01-1992
		CH 669392 A	15-03-1989
		DE 3626571 A	26-02-1987
		DK 93093 A	13-08-1993
		DK 379586 A	21-02-1987
		EG 18044 A	30-11-1991
		FR 2586425 A	27-02-1987
		GB 2179364 A, B	04-03-1987
		GR 862158 A	24-12-1986
		HK 19393 A	19-03-1993
		IN 165978 A	17-02-1990
		IT 1196579 B	16-11-1988
		JP 62070500 A	31-03-1987
		KR 9410122 B	21-10-1994
		LU 86557 A	06-03-1987
		MX 169180 B	24-06-1993
		NL 8602120 A	16-03-1987
		NZ 216986 A	27-07-1989
		PH 24181 A	22-03-1990
		PT 83190 A, B	01-09-1986
		SE 468517 B	01-02-1993
		SE 8603448 A	21-02-1987
		SG 131392 G	12-03-1993
		TR 27070 A	12-10-1994
		ZM 6986 A	29-04-1988
		ZW 15586 A	16-09-1987
WO 9306201 A	01-04-1993	DE 4131906 A	01-04-1993
		AT 144790 T	15-11-1996
		DE 59207470 D	05-12-1996
		EP 0534298 A	31-03-1993
		EP 0605502 A	13-07-1994
		JP 7501036 T	02-02-1995
		US 5441661 A	15-08-1995
EP 0688859 A	27-12-1995	JP 10502104 T	24-02-1998
		WO 9535357 A	28-12-1995
		US 5759981 A	02-06-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82