



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 997 521 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
03.05.2000 Patentblatt 2000/18

(51) Int. Cl.⁷: **C11D 1/74, C11D 1/83**

(21) Anmeldenummer: **99120730.9**

(22) Anmeldetag: **20.10.1999**

(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

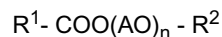
(71) Anmelder: **Clariant GmbH
65929 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:
**Littau, Cheryl Ann, Dr.
Charlotte, NC 28269 (US)**

(30) Priorität: **31.10.1998 DE 19850223**

(54) **Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend alkoxylierte Fettsäurealkylester**

(57) Wasch- und Reinigungsmittel, die Fettsäurealkylesteralkoxylate der Formel



mit enger Homologenverteilung enthalten, wobei R¹ eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 5 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen, R² C₁-C₆-Alkyl oder C₂-C₆-Alkenyl, vorzugsweise Methyl, AO eine C₂-C₄-Alkylenoxid-Einheit und n eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 3 bis 12, insbesondere 4 bis 10 bedeuten und diese Fettsäurealkylesteralkoxylate weniger als 14 Gew.-% an Verbindungen mit einem Gehalt von nicht mehr als (a - 3) -AO-Gruppen und weniger als 16 Gew.-% an Verbindungen mit einem Gehalt von nicht unter (a + 3) -AO-Gruppen, wobei a die Anzahl der -AO-Gruppen mit der maximalen Häufigkeit bezeichnet, enthalten.

EP 0 997 521 A1

Beschreibung

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft feste und flüssige Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Fettsäurealkylesteralkoxy-
late mit sehr enger Homologenverteilung als hautfreundliches, wenig schäumendes und umweltverträgliches Tensid
mit einem sehr guten Waschvermögen und gutem Löslichkeitsverhalten.

[0002] Moderne Wasch- und Reinigungsmittel, sowohl in fester als auch in flüssiger Form, kommen als Formulie-
rungen mit hohen Konzentrationen an Waschaktivsubstanzen in den Handel. Vorteilhaft ist hierbei die Minimierung von
Transport-, Lager- und Verpackungskosten, sowie eine verbesserte Handhabung für den Verbraucher. Problematisch
10 ist jedoch ein ungünstiges Löseverhalten in wäßriger Flotte.

[0003] Es ist bekannt, daß Aniontenside, beispielsweise Alkylsulfate in hohen Konzentrationen, das heißt, in Men-
gen oberhalb 8 Gew.-%, insbesondere in Kombination mit Niotensiden zu einer starken Gelbildung und damit schlech-
ter Einspülbarkeit in der Waschmaschine führen.

15 **[0004]** Um Gelbildung bei der Herstellung oder Lagerung von Flüssigwaschmittel zu vermeiden und geeignete Vis-
kositäten der Formulierungen zu erreichen, werden häufig nichtoberflächenaktive organische Lösungsmittel zugesetzt.
So werden in den Schriften WO 98/00510 und WO 98/00511 nichtwäßrige Flüssigwaschmittel beschrieben, die als
Löslichkeitsvermittler annähernd 20 Gew.-% Polyethylenglykole oder Glykoether enthalten. Wünschenswert ist, auf
Verbindungen verzichten zu können, die kein oder wenig Waschaktivvermögen zeigen.

20 **[0005]** In WO 93/02176 wird ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln mit hohem
Schüttgewicht vorgeschlagen, worin man zur Verbesserung des Auflöseverhaltens Strukturbrecher, beispielsweise
Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, deren Sulfate und/oder Disulfate, Sulfosuccinate und/oder Sulfosuccinate
oder Mischungen aus diesen einsetzt.

25 **[0006]** Die Löslichkeit der festen Wasch- und Reinigungsmittel kann auch durch Erhöhung des Tensidgehaltes, ins-
besondere durch den Einsatz von nichtionischen Tensiden, wie z.B. ethoxilierten Fettalkoholen verbessert werden.
Nachteilig ist ein Verkleben der festen Waschmittelteilchen, wodurch die Rieselfähigkeit und die Einspülbarkeit beein-
trächtigt wird.

30 **[0007]** Ethoxylierte Fettalkohole in Flüssigkonzentraten tendieren dazu, beim Verdünnen mit Wasser eine Gel-
phase zu bilden. Andere Tensidsysteme in Wasch- und Reinigungsmittel verleihen dem Mittel zwar eine gute Löslich-
keit, zeigen aber eine schlechtere Waschkraft, so daß größere Mengen an Wasch- und Reinigungsmittel eingesetzt
werden müssen.

[0008] Ein weiteres Ziel bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln ist es, Mittel mit hohen Waschaktiv-
substanzengehalten und geringe Schaumbildung zu liefern.

35 **[0009]** In der japanischen Patentanmeldung Heisei 6-116 599 werden granulatförmige Waschmittel beschrieben,
die zur Verbesserung der Löslichkeit als nichtionische Tenside Fettsäurealkylesteralkoxyate enthalten.
EP-A-0 814 152 beschreibt die Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln, enthaltend als anionisches Ten-
sid C₈-C₂₂-Alkylsulfate in fester Form und 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die C₈-C₂₂-Alkylsulfate, Carbonsäurealkyle-
steralkoxyate.

40 In DE-A-195 09 752 wird ein Verfahren zur Herstellung von verpreßten Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schütt-
gewicht beansprucht, wobei als feste Bestandteile Aniontenside, Buildersubstanzen und Alkalisierungsmittel und als
flüssige Bestandteile Niotenside mit mehr als 50 Gew.-% Fettsäurealkylesteralkoxyaten, bezogen auf den Niotensid-
anteil eingesetzt werden.

[0010] WO 96/05284 beschreibt nicht-wäßrige bleichmittelhaltige flüssige Wasch- und Reinigungsmittel, enthal-
tend 20 bis 78 Gew.-% nichtionische Tenside, bevorzugt Fettsäuremethylesterethoxyate.

45 **[0011]** Die in DE-A-195 09 752 und in WO 96/05284 genannten Fettsäurealkylesteralkoxyate können gemäß den
dortigen Angaben nach dem in WO 91/15441 und WO 90/13533 beschriebenen Verfahren durch Alkoxylierung von
Fettsäureestern in Gegenwart von hydrophobierten Hydrotalciten oder calcinierten Hydrotalcite als Katalysatoren her-
gestellt werden.

50 **[0012]** In US-A-5 220 046 und US-A-5 386 045 wird gezeigt, daß die Alkoxylierung von Fettsäurealkylestern in
Gegenwart der Katalysatoren Natriumhydroxid, Natriummethoxid oder Hydrotalciten zu Produkten mit einem hohen
Anteil an nicht umgesetztem Fettsäurealkylester und einer relativ breiten Verteilung an Fettsäurealkylesteralkoxyaten
führt.

[0013] Die Aufgabe der Erfindung lag darin, flüssige und feste Wasch- und Reinigungsmittel zu entwickeln, die eine
gute Löslichkeit und geringe Gelbildung, geringe Schaumbildung und gleichzeitig eine verbesserte Waschleistung
gegenüber dem Stand der Technik zeigen.

55 **[0014]** Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man wäßrige oder nicht-wäßrige Wasch- und Rei-
nigungsmittel herstellt, die solche Fettsäurealkylesteralkoxyate enthalten, die im Vergleich zum Stand der Technik eine
wesentlich engere Homologenverteilung haben.

[0015] Gegenstand der Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittel, die Fettsäurealkylesteralkoxyate der Formel



5 enthalten, wobei R^1 eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 5 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen, R^2 C_1 - C_6 -Alkyl oder C_2 - C_6 -Alkenyl, vorzugsweise Methyl, AO eine C_2 - C_4 -Alkylenoxid-Einheit und n eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 3 bis 12, insbesondere 4 bis 10 bedeuten und diese Fettsäurealkylesteroxalkylate weniger als 14 Gew.-% an Verbindungen mit einem Gehalt von nicht mehr als (a - 3) -AO-Gruppen und weniger als 16 Gew.-% an Verbindungen mit einem Gehalt von nicht unter (a + 3) -AO-Gruppen, wobei a die Anzahl der -AO-Gruppen mit der maximalen Häufigkeit bezeichnet, enthalten.

[0016] Wesentlich für die vorliegende Erfindung ist die enge Homologenverteilung der Alkoxylierungsprodukte wie zuvor definiert. Diese Definition soll im folgenden für eine Verbindung der Formel 1 mit der maximalen Häufigkeit der -AO-Gruppen von 10

(a = 10) näher erläutert werden. Für diesen Fall soll die Menge der alkoxylierten analogen Verbindungen, die 7 und weniger als 7 -AO-Gruppen enthalten (a - 3), weniger als 14 Gew.-% betragen. Umgekehrt soll die Menge der alkoxylierten Verbindungen mit einem Alkoxylierungsgrad von 13 oder mehr als 13 weniger als 16 Gew.-% betragen.

[0017] Entsprechendes gilt für die Fettsäurealkylesteralkoxylylate mit anderen Zahlen für die maximale Häufigkeit der -AO-Gruppen. Die so definierte Homologenverteilung ist deutlich enger als bei den Fettsäurealkylesteroxalkylaten, wie sie bei den Produkten nach dem in WO 90/13533 und WO 91/15441 beschriebenen Verfahren erhalten werden und die hier definierten Verbindungen mit der engeren Homologenverteilung zeichnen sich aus durch eine wesentlich bessere Waschleistung sowie eine geringe Gelbildung beim Lösevorgang. Die so definierten Verbindungen der Formel 1 sind im folgenden als "narrow range" Fettsäurealkylesteralkoxylylate bezeichnet.

[0018] Die in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel eingesetzten "narrow range" Fettsäurealkylesteralkoxylylate der Formel 1 mit der angegebenen engen Homologenverteilung können nach zwei unterschiedlichen Methoden hergestellt werden:

1. Durch Alkoxylierung, insbesondere Ethoxylierung von Fettsäurealkylestern in Gegenwart eines Katalysators oder einer Katalysator-Mischung.

[0019] Zur Synthese der erfindungsgemäßen "narrow range" Fettsäurealkylesteralkoxylylate sind folgende Katalysatoren geeignet: Erdalkalisalze von Monoestern aus Dicarbonsäuren und oxalkylierten Alkoholen wie in EP-A-337 239 beschrieben. Die nicht veresterte Carboxylgruppe ist dabei vollständig in die Form des Erdalkalisalzes überführt.

[0020] Teilneutralisierte Ca-Salze von mit C_8 - C_{30} -Alkylresten substituierten Bernsteinsäurehalbestern (EP-A-657 410);

Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen aus der Gruppe der Hydroxide, Oxide und Alkoholate (EP-A-0 335 295); Ca/Al-haltige bzw. Ca/Ti-haltige Katalysatorsysteme (US-A-5 220 046).

[0021] Besonders geeignete Alkoxylierungskatalysatoren sind teilneutralisierte Erdalkalisalze von Dicarbonsäurehalbestern wie in DE 198 07 991.5 beschrieben.

[0022] "narrow range" Fettsäurealkylesteralkoxylylate der Formel 1 können auch durch direkte Veresterung von "narrow range" alkoxylierten Alkylalkoholen oder Hydroxyalkylalkoholen, beispielsweise Methylpolyglykolen mit Fettsäure in Gegenwart eines sauren Katalysators hergestellt werden.

[0023] Als saure Katalysatoren können die für Veresterungen üblichen Katalysatoren wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, Alkylsulfonsäuren, Alkylarylsulfonsäuren, $ZnCl_2$, Phosphorsäuren usw. eingesetzt werden.

[0024] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können als pulverförmige, granulatförmige und tablettenförmige, d.h. als feste Wasch- und Reinigungsmittel vorliegen oder als flüssige Formulierungen beispielsweise als Geschirrspülmittel.

[0025] Zur Herstellung von Pulvern ist ein Verfahren bevorzugt, wobei zuerst ein Vorgemisch aus Waschmittelbestandteilen ohne Fettsäurealkylesteralkoxylylat hergestellt wird und anschließend das Fettsäurealkylesteralkoxylylat aufgesprüht wird. In einem weiteren Verfahren können pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel hergestellt werden, indem man beim Alkoxylylat gegebenenfalls durch Aufheizen eine niedrige Viskosität erzeugt, im Sprühturm versprüht und gleichzeitig feste Waschmittelbestandteile, beispielsweise Zeolithe, Kieselgur, Magnesium-Aluminium, Natrium- oder Calciumaluminiumsilikate, aktivierte Kieselsäure oder Aluminiumoxid zudosiert.

[0026] Auch können beide Verfahren kombiniert werden, so daß einem nach dem ersten Verfahren hergestellten mit Fettsäurealkylesteralkoxylylat gecoateten Pulver in einem zweiten Schritt ein im Sprühturm versprühtes Fettsäurealkylesteralkoxylylat zudosiert wird.

[0027] Zur Herstellung von Aufbauagglomeraten, enthaltend Fettsäurealkylesteralkoxylylate, werden Pulvermischungen aus festen und flüssigen Waschmittelbestandteilen hergestellt und das flüssige, eventuell erwärmte oder in einem Lösungsmittel gelöste Fettsäuremethylesteralkoxylylat aufgesprüht und vermischt.

[0028] Zur Herstellung von Granulaten wird zunächst in einem Mischaggregat (z.B. Pflugscharmischer) die Mischung aus Fettsäurealkylesteralkoxylylaten und pulverförmigen Mischungen aus festen und flüssigen Wasch- und

Reinigungsmittelbestandteilen innig vermischt. In einem zweiten Schritt wird das Gemisch zu größeren Partikeln verpreßt. Geeignet hierfür sind u.a. Walzenkompaktoren. Die Preßlinge werden anschließend der Zerkleinerung (Mahlung) unterworfen und auf die gewünschte Korngröße zerkleinert. Zu diesem Zweck eignen sich Zahnscheibenwalzen und/oder Passiersiebe.

5 **[0029]** Feinanteil und Grobput werden abgesiebt und in den Prozeß zurückgeführt. Während der Grobanteil direkt einer erneuten Zerkleinerung zugeführt wird, wird der Feinanteil der Kompaktierstufe zugesetzt. Die Korngröße des Produktes liegt im allgemeinen im Bereich von 100 - 2000 μm , vorzugsweise 300 - 1800 μm . Das Schüttgewicht der erfindungsgemäßen Granulate liegt oberhalb 500 kg/m^3 , vorzugsweise oberhalb 600 kg/m^3 .

10 **[0030]** Zur Herstellung von Formgranulaten ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem man Fettsäurealkylesteralkoxylylate zusammen mit anderen flüssigen und festen Waschmittelbestandteilen homogen vermischt und unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt. Der Strang wird direkt nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten. Als Plastifizier- und/oder Gleitmittel werden wäßrige Lösungen von polymeren Polycarboxylaten sowie hochkonzentrierten Anionentensidpasten und nichtionische Tenside bevorzugt.

15 **[0031]** Die auf diese Weise erhaltenen Granulate sind direkt zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet. Sie können zusätzlich mit einer Coatinghülle versehen werden.

[0032] Hierzu wird das erfindungsgemäße Granulat in einem zusätzlichen Schritt mit einer filmbildenden Substanz umhüllt, wodurch die Produkteigenschaften erheblich beeinflußt werden können.

20 **[0033]** Als Coatingmittel geeignet sind alle filmbildenden Substanzen, nichtionische Tenside, beispielsweise Fettsäurealkylesteralkoxylylate, anionische Tenside und kationische Tenside, sowie anionische und kationische Polymere, z. Bsp. Polyacrylsäure, Wachse, Silikone, Fettsäuren und Seifen. Bevorzugt werden Coatingsubstanzen mit einem Schmelzpunkt von 30 - 100°C verwendet. Durch Verwendung dieser Coatingmaterialien kann u.a. Auflöseverhalten beeinflußt werden, der Staubgehalt reduziert, die Abriebfestigkeit erhöht sowie die Lagerstabilität verbessert werden.

25 Soll das Granulat in Maschinengeschirrspülmitteln Verwendung finden, eignen sich hierzu vor allem Wachse mit Schmelzpunkten von 40 bis 50°C. Das Aufbringen der Coatingmaterialien erfolgt in der Regel durch Aufsprühen der geschmolzenen oder in einem Lösemittel gelösten Coatingmaterialien. Das Coatingmaterial kann in Mengen von 0 - 20, vorzugsweise 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, auf den Granulatkern aufgebracht werden.

30 **[0034]** Tabletten können beispielsweise derart hergestellt werden, daß man Buildersubstanzen, beispielsweise Zeolithe, Kieselgur, Magnesium-Aluminium, Natrium- oder Calciumaluminiumsilikate, aktivierte Kieselsäure oder Aluminiumoxid zudosiert, sowie alle anderen Bestandteile, wie Tenside, Enzyme, Bleichaktivatoren, Aufheller etc. homogen miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen, hydraulischen Pressen oder Rundläuferpressen mit Preßdrucken im Bereich von 300 bar, vorteilhafterweise im Bereich von etwa 5 bis 200 bar und insbesondere zwischen 10 und 50 bar verpreßt. In einer bevorzugten

35 Ausführungsform können die zur Verpressung vorgesehenen Vorgemische jedoch durch Vermischen der einzelnen Inhaltsstoffe, die wenigstens anteilsweise in vorkonfektionierter Form als granulares Compound vorliegen, hergestellt werden. Hierzu zählen beispielsweise walzenkompaktierte kristalline schichtförmige oder amorphe Natriumdisilikate, die gegebenenfalls mit flüssigen bis wachsartigen Komponenten, beispielsweise nichtionischen Tensiden imprägniert wurden.

40 **[0035]** Die "narrow range" Fettsäurealkylesteralkoxylylate können allein oder im Gemisch mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, beispielsweise mit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden, Fettalkoholpolyglycolethern, Alkylphenolpolyglykolethern, Fettsäurepolyglykolestern, Fettsäureamidpolyglykolethern, Fettaminpolyglykolethern, alkoxylierten Triglyceriden, Fettsäureglucamiden, Polyölfettsäureestern, Zuckereestern, Sorbitanestern und Polysorbitan und/oder alkoxylierten Fettalkoholen. Zu diesen anderen nichtionischen Tensiden zählen außerdem die üblichen

45 Fettsäurealkylesteralkoxylylate mit breiter Homologenverteilung. Im fertigen Mittel können die nichtionischen Tenside insgesamt in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 15 Gew.-% bezogen auf den Gesamtanteil enthalten sein. Der Anteil der "narrow range" Fettsäurealkylesteralkoxylylate in der Gesamtmenge der nichtionischen Tenside kann 10 bis 100, bevorzugt 35 bis 95, insbesondere 45 bis 90 Gew.-% betragen.

50 **[0036]** Als weitere Komponenten können Strukturbrecher, insbesondere ethoxylierte C_8 - C_{18} -Fettalkohole mit 20 bis 45 EO, vorzugsweise Talgfettalkohole mit 30 und 40 EO, Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, Sulfate und/oder Disulfate von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, Sulfosuccinate und/oder Disulfosuccinate von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol oder Mischungen aus diesen eingesetzt werden. Weitere geeignete Sprengmittel sind physikalisch modifizierte Sprengmittel wie Sorbitole, Dextrine, insbesondere Maltodextrine. Die nichtionischen

55 Tenside und die Strukturbrecher können in einem Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid zu Strukturbrecher von 1:1 bis 15:1 eingesetzt werden.

[0037] Neben den voranstehend beschriebenen Tensiden können anionische Tenside enthalten sein. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Alkylpoly-

glykoethersulfonate, Glycerinethersulfonate, alpha-Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid-(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Sulfosuccinate, Sulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, C₆-C₁₈-Fettsäureamid-ethersulfate, Fettsäureseifen, Alkylcarboxylate, Ethercarbonsäuren, Isethionate, Sarcosinate, Tauride, Alkyloligoglucosidesulfate, Acyllactylate und Alkyl(ether)phosphate. Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen.

[0038] In einer bevorzugten Ausführungsform wird neben den "narrow rangen Fettsäurealkylesteralkoxydaten und auch weiteren nichtionischen Tensiden, sekundäres C₈-C₁₂-, insbesondere C₁₂-C₁₈-Alkansulfonat, beispielsweise das unter dem Handelsnamen Hostapur SAS (Clariant GmbH) erhältliche, gegebenenfalls im Gemisch mit C₈-C₁₈, insbesondere C₁₂-C₁₆-Ethersulfat, aber auch Alkylbenzolsulfonate, primäre und sekundäre Alkylsulfate und Fettsäureestersulfonate als anionische Tenside eingesetzt.

[0039] Der Gehalt an anionischen Tensiden beträgt 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 8 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Tenside.

[0040] Weitere mögliche waschaktive Bestandteile der erfindungsgemäßen Mittel sind amphotere bzw. zwitterionische Tenside wie Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine.

[0041] Die erfindungsgemäßen festen Wasch- und Reinigungsmittel können übliche Builder in den Mengen von 2 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 15 bis 65 Gew.-%, bezogen auf das Mittel enthalten.

[0042] Als Buildersubstanzen geeignet sind Zeolithe, amorphe Alkalisilikate, Carbonat-Silikat-Compounds, kristalline Silikate, vorzugsweise Schichtsilikate, beispielsweise das unter dem Handelsnamen SKS-6 erhältliche d-Disilikat (Clariant GmbH), Kieselgur, Magnesium-Aluminium, Natrium- oder Calciumaluminiumsilikate, aktivierte Kieselsäure, Aluminiumoxid oder Mischungen aus den genannten Substanzen.

[0043] Als weitere Gerüstsubstanzen können auch polymere Carboxylate bzw. polymere Carbonsäuren in den Mengen 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtanteil, enthalten sein. Es kommen polymere Carboxylate bzw. polymere Carbonsäuren mit einer relativen Molmasse von mindestens 350 in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere in Form der Natrium- und/oder Kaliumsalze, in Betracht, wie Polyacrylate, Polyhydroxyacrylate, Polymethacrylate, Polymaleate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid, vorzugsweise solche aus 50 bis 70% Acrylsäure und 50 bis 10 % Maleinsäure. 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. Geeignet sind auch Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Anstelle der genannten Copolymere können auch Terpolymere eingesetzt werden. Diese organischen Builder können in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, enthalten sein.

[0044] Weitere organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäure, Aminocarbonsäure, Nitroessigsäure und Mischungen aus diesen.

[0045] Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten vorzugsweise Peroxybleichmittel und insbesondere Bleichmittel in Kombination mit Bleichaktivatoren. Als Bleichmittel dienen Natriumperborattetrahydrat, Natriumperboratmonohydrat, Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphat, Citratperhydrat sowie H₂O₂ liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperoxyazelaensäure oder Diperoxydodecandisäure.

Repräsentative Beispiele für Bleichaktivatoren sind N- oder O-Acyl-Verbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere N,N,N',N''-Tetraacetylthyliendiamin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglucosuril (TAGU), N-acylierte Hydantoine, Triazole, Triazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natriumisononaoxybenzolsulfonat und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose, Glucosepentaacetat (GPA), Xylosetetraacetat (TAX), Natrium-4-benzoyloxybenzolsulfonat (SBOBS), Natriumtrimethylhexanoyloxybenzolsulfonat (STHOBS), Tetraacetylcycansäure (TACA), Di-N-acetyldimethylglyoxin (ADMG) und 1-Phenyl-3-acetylhydantoin (PAH), Amidoesterverbindungen sowie kationische Bleichaktivatoren, beispielsweise Ammoniumnitrile.

Bleichmittel werden in den Gewichtsmengen 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 25 Gew.-% Bleichaktivatoren in den Mengen 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, eingesetzt.

[0046] Weitere geeignete Inhaltsstoffe sind schmutzablösende Polymere, insbesondere Polymere, die Ethylenterephthalat-, Polyoxyethylenterephthalat-, Propylenglykol-, Polypropylenglykol-, Alkyl- oder Alkylendicarbonsäuren, Iso-phthalsäure, carboxy- oder sulfosubstituierte Phthalsäureisomere als Monomereinheiten und auch endgruppenverschlossene Derivate enthalten.

[0047] Als Salze bzw. Stellmittel kommen beispielsweise Alkalisulfate, Alkalicarbonate, Alkalibarbonate, amorphe Silikate oder Mischungen daraus in Betracht.

[0048] Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen, deren Anteil im allgemeinen 0,1 bis 5 Gew.-% beträgt, zählen Schauminhibitoren, optische Aufheller, Enzyme, weichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe. Es können auch Neutral-
salze in einer Menge bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu 10 Gew.-% enthalten sein sowie Vergrauungsinhibitoren in
den Mengen, vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-%, beispielsweise wasserlösliche, meist organische Kolloide wie lösli-
che Stärkepräparate, Aldehydstärken usw. Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcel-
lulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon werden bevorzugt eingesetzt.

[0049] Geeignete Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofei-
ner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit
silanierter Kieselsäure, sowie Gemische aus Silikonöl, Paraffinöl oder Wachsen.

[0050] Die erfindungsgemäßen Mittel können als optische Aufheller, Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alka-
limetalle enthalten. Der maximale Gehalt an Aufhellern beträgt 0,5 Gew.-%. Vorzugsweise werden Mengen von 0,02 bis
0,25 Gew.-% eingesetzt.

[0051] Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen, Peroxydasen
oder Oxydasen bzw. deren Gemische in Frage. Der Anteil der Enzyme kann 0,2 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3
Gew.-% betragen.

[0052] Wenn die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel in flüssiger Form vorliegen, handelt es sich vor-
zugsweise um wäßrige Formulierungen die ungefähr 30 bis 70 Gew.-% Wasser enthalten.

[0053] Die erfindungsgemäßen Produkte zeichnen sich durch eine sehr gute Lagerstabilität in flüssigen, pulverför-
migen oder verpreßten Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittelformulierungen bei gleichzeitig hohem Aktivgehalt
aus.

[0054] Sie sind ideal zum Einsatz in Vollwaschmitteln, Fleckensalzen, Maschinengeschirrspülmitteln und Allzweck-
reinigern.

[0055] Nachfolgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern ohne sie darauf einzuschränken.

Beispiele

[0056] Alle Prozentangaben sind Gewichtsprozente.

Beispiel 1

Vollwaschmittel

[0057]

Zusammensetzung:	SKS-6	20 %
	Zeolit	23 %
	Hostapur SAS (Pulver)	10 %
	Natriumseife	2 %
	C ₁₂ -C ₁₄ + 7.5 EO NRFAAEE	15 %
	Perborat	15 %
	TAED	5 %
	PEG 600	3 %
	Zitronensäure	3,5 %
	Natriumbicarbonat	2,0 %
	Stärke	1,0 %
Entschäumer	0,5 %	

EP 0 997 521 A1

Beispiel 2

Vollwaschmittel

5 **[0058]**

10

15

20

25

Zusammensetzung:	SKS-6	20 %
	Zeolit	23 %
	C ₁₀ -C ₁₄ -LAS	10 %
	Natriumseife	1 %
	C ₁₂ -C ₁₄ + 7.5 EO NRFAAEE	12 %
	C ₁₂ -C ₁₄ + 4 EO NRFAAEE	5 %
	Perborat	15 %
	TAED	5 %
	Zitronensäure	3,5 %
	Natriumbicarbonat	4 %
	Stärke	1,0 %
Entschäumer	0,5 %	

Beispiel 3

30 Vollwaschmittel

[0059]

35

40

45

50

55

Zusammensetzung:	SKS-6	20 %
	Zeolit	15 %
	Hostapur SAS (Pulver)	10 %
	Natriumseife	2 %
	C ₁₂ -C ₁₄ + 7.5 EO NRFAAEE	10 %
	Genapol = A 3070	6 %
	Perborat	15 %
	TAED	5 %
	PEG 600	3 %
	Zitronensäure	3,5 %
	Natriumbicarbonat	1,5 %
	Stärke	1,0 %
	Entschäumer	0,5 %

EP 0 997 521 A1

Beispiel 4

Flüssigwaschmittel, wäßrig

5 **[0060]**

10

15

20

Zusammensetzung:	C ₁₀ -C ₁₄ -LAS	5 %
	C ₈ -C ₁₈ + 8 EO NRMEE	53 %
	Seife	10 %
	SRC 1	2 %
	Natriumsulfat	1 %
	Zitronensäure, Natrium- salz	1 %
	Parfüm, Farbstoff	
	Wasser	28 %

Beispiel 5

25 Flüssigwaschmittel, wäßrig

[0061]

30

35

40

45

50

55

Zusammensetzung:	C ₁₀ -C ₁₄ -LAS	9,0 %
	C ₈ -C ₁₈ + 8 EO NRMEE	10 %
	Seife	15 %
	Genapol LA 050	3,0 %
	Zitronensäure, Natrium- salz	3,0 %
	Borax	1,0 %
	Enzyme	
	Natriumsulfat	1,0 %
	optischer Aufheller	
	Parfüm, Farbstoff	
	Wasser	58 %

Beispiel 6

Flüssigwaschmittelkonzentrat, nicht-wässrig

5 [0062]

10

15

20

25

Zusammensetzung:	C ₁₀ -C ₁₄ LAS	5,0 %
	C ₈ -C ₁₈ + 7,5 EO NRMEE	30 %
	C ₈ -C ₁₈ + 5 EO NRMEE	10 %
	Seife	0,5 %
	Genapol LA 050	7,0 %
	Zitronensäure, Natriumsalz	12,0 %
	SKS-6	6,0 %
	Enzyme	
	Perborat (monohydrat)	20 %
	TAED	6 %
	SRC-1	2 %
	Enzyme	1 %
	optische Aufheller	0,5 %

[0063] Verzeichnis der eingesetzten Handelsprodukte:

30

35

40

45

50

55

Hostapur [®] SAS, Pulver	sekundäres Alkansulfonat-Natriumsalz (ca. 93 % WAS) (Clariant GmbH)
SKS-6	kristallines Schichtsilikat (Clariant GmbH)
Zeolith 4A	Wessalith P (Degussa)
C ₁₂ -C ₁₄ +7,5 EO NRFAAEE (a = 7,5)	"narrow range"-C ₁₂ -C ₁₄ -Fettsäurealkylester-ethoxylat (7,5 EO)
C ₁₂ -C ₁₄ + 4 EO NRFAAEE (a = 4)	"narrow range"-C ₁₂ -C ₁₄ -Fettsäurealkylester-ethoxylat (4 EO)
C ₈ -C ₁₈ + 8 EO NRMEE (a = 8)	"narrow range"-C ₈ -C ₁₈ -Methylestermethoxylat (8 EO)
C ₈ -C ₁₈ + 7,5 EO NRMEE (a = 7,5)	"narrow range"-C ₈ -C ₁₈ -Methylestermethoxylat (7,5 EO)
C ₈ -C ₁₈ + 5 EO NRMEE (a = 5)	"narrow range"-C ₈ -C ₁₈ -Methylestermethoxylat (5 EO)
TAED	N,N,N',N"-Tetraacetylenylendiamin
Enzyme	Protease, Amylase, Lipase
PEG 600	Polyethylenglykol (Molmasse 600)
Genapol [®] OA 3070	C ₁₄ -C ₁₅ -Oxoalkoholpolyglykolether mit 3 EO und 7 EO (Clariant GmbH)
Natriumseife	C ₈ -C ₁₈ Fettsäurecarboxylat, Natrium
C ₁₀ -C ₁₄ -LAS	lineares C ₁₀ -C ₁₄ -Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz
Genapol	C ₁₂ -C ₁₄ Fettsäurealkoholethoxylat mit 5 EO
SRC1	Soil Release Polymer (Clariant GmbH)

[0064] Die als "narrow range" bezeichneten Verbindungen entsprechen der Definition in Anspruch 1.

Waschleistung:

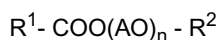
Zur Bestimmung des Waschvermögens von "narrow range" Fettsäurealkylesteralkoxydaten und vergleichend dazu von Fettsäurealkylesteralkoxydaten mit breiter Homologenverteilung wurden Linitestversuche mit "narrow range" C₁₂-C₁₄ Fettsäuremethylesterethoxylat C₁₂-C₁₄-NRMEE + 7,6 EO, "narrow range" C₈-C₁₈-Fettsäuremethylesterethoxylaten C₈-C₁₈ NRMEE + 7 EG, "narrow range" C₈-C₁₈ Fettsäuremethylesterethoxylat + 10,4 EO und den "broad range" Fettsäuremethylesterethoxylat C₁₂-C₁₄ BRFSME + 6,7 EO und C₁₂-C₁₄ BRFSME + 10,9 EO durchgeführt.

Linitestbedingungen: 40°C, 30 Minuten Waschzeit, Tensidkonz.: 2 g/l Wasserhärte 10°dH oder 18°dH, Testgewebe: 65:35 Polyester/Baumwolle Verschmutzung mit Hautfett (WGK 20 D) oder Mineralöl (WGK 20 M), bezogen von der Wäschereiforschung Krefeld.

Produkt	Delta Remisson WFK 20 D		Delta Remisson WFK 20 M	
	18°dH	10°dH	18°dH	10°dH
NRFAAEE C ₁₂ -C ₁₄ + 7,6 EO	24,4	28,93	13,72	14,13
NRFAAEE C ₈ -C ₁₈ + 7 EO	26,33	27,48	13,71	14,17
BRFSME + 6,7 EO	10,01	8,25	8,27	11,71
NRFAAEE C ₈ -C ₁₈ + 10,4 EO	11,58	11,73	9,02	10,92
BRFAAWE C ₁₂ -C ₁₄ + 10,9 EO	6,25	6,5	8,82	8,15

Patentansprüche

1. Wasch- und Reinigungsmittel, die Fettsäurealkylesteralkoxydate der Formel



enthalten, wobei R¹ eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 5 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen, R² C₁-C₆-Alkyl oder C₂-C₆-Alkenyl, vorzugsweise Methyl, AO eine C₂-C₄-Alkylenoxid-Einheit und n eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 3 bis 12, insbesondere 4 bis 10 bedeuten und diese Fettsäurealkylesteralkoxydate weniger als 14 Gew.-% an Verbindungen mit einem Gehalt von nicht mehr als (a - 3) -AO-Gruppen und weniger als 16 Gew.-% an Verbindungen mit einem Gehalt von nicht unter (a + 3) -AO-Gruppen, wobei a die Anzahl der -AO-Gruppen mit der maximalen Häufigkeit bezeichnet, enthalten.

2. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben den Fettsäurealkylesteralkoxydaten der Formel 1 weitere anionische Tenside anderer Strukturen enthalten.
3. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben den Fettsäurealkylesteralkoxydaten der Formel 1 Fettsäurealkylesteralkoxydate mit breiter Homologenverteilung enthalten.
4. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an nichtionischen Tensiden 1 bis 25 Gew.-% beträgt.
5. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Fettsäurealkylesteralkoxydate der Formel 1 in einer Menge von 10 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an nichtionischen Tensiden, enthalten.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 12 0730

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,X	EP 0 335 295 A (HOECHST AG) 4. Oktober 1989 (1989-10-04) * Spalte 3, Zeile 53 - Spalte 4, Zeile 57 * * Ansprüche 1,9; Beispiele 1,2 *	1	C11D1/74 C11D1/83
D,A	EP 0 814 152 A (HENKEL KGAA) 29. Dezember 1997 (1997-12-29) * Seite 2, Zeile 45 - Seite 3, Zeile 51 * * Seite 6, Zeile 10,11 * * Ansprüche 1,2,4,5; Beispiele 2-6 *	1-5	
D,A	DE 195 09 752 A (HENKEL KGAA) 19. September 1996 (1996-09-19) * Seite 2, Zeile 65 - Seite 3, Zeile 35 * * Seite 4, Zeile 65 - Seite 5, Zeile 8 * * Seite 5, Zeile 58-64 * * Seite 6, Zeile 9-34 * * Ansprüche 1,4,5 *	1-5	
D,A	WO 96 05284 A (HENKEL KGAA) 22. Februar 1996 (1996-02-22) * Seite 5, Absatz 4 - Seite 7, Absatz 4 * * Ansprüche 1-4 *	1-5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C11D
A	LITTAU C ET AL: "OPTIMIZATION OF SURFACTANT SYSTEMS CONTAINING METHYL ESTER ETHOXYLATES" SOFW-JOURNAL SEIFEN, OELE, FETTE, WACHSE, DE, VERLAG FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE, H. ZIOLKOWSKY K.G. AUGSBURG, Bd. 124, Nr. 11, Seite 690,692,694,69 XP000778430 ISSN: 0942-7694 * das ganze Dokument *	1,2,5	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	21. Dezember 1999	Bertran Nadal, J	
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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 12 0730

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	COX M F ET AL: "METHYL ESTER ETHOXYLATES" JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, US, AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. CHAMPAIGN, Bd. 74, Nr. 7, Seite 847-859 XP000659303 ISSN: 0003-021X * das ganze Dokument *	1, 5	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	21. Dezember 1999	Bertran Nadal, J	
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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

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

EP 99 12 0730

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 21-12-1999.
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21-12-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0335295 A	04-10-1989	DE 3810793 A JP 2149541 A	12-10-1989 08-06-1990
EP 0814152 A	29-12-1997	DE 19624416 A	02-01-1998
DE 19509752 A	19-09-1996	AT 183230 T DE 59602716 D WO 9629389 A EP 0815196 A	15-08-1999 16-09-1999 26-09-1996 07-01-1998
WO 9605284 A	22-02-1996	DE 4428958 A DE 4436151 A AT 177779 T DE 59505389 D EP 0777722 A ES 2130641 T JP 10504342 T US 5880083 A	22-02-1996 02-05-1996 15-04-1996 22-04-1999 11-06-1997 01-07-1999 28-04-1998 09-03-1999