

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 997 522 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**03.05.2000 Patentblatt 2000/18**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C11D 1/74**, C11D 1/83,  
C11D 17/00

(21) Anmeldenummer: **99120731.7**

(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**

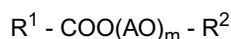
(71) Anmelder: **Clariant GmbH**  
**65929 Frankfurt am Main (DE)**

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

(30) Priorität: **31.10.1998 DE 19850222**

(54) **Light duty liquid-Reinigungsmittel**

(57) Es werden light duty liquid Reinigungsmittel beansprucht, die anionische Tenside sowie Fettsäurealkylesteralkoxyate der Formel 1



enthalten,  
worin R<sup>1</sup> eine verzweigte oder geradkettige Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 5 bis 22, vorzugsweise 7 bis 17 Kohlenstoffatomen, R<sup>2</sup> eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen, AO für eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxydeinheit und m eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 4 bis 12, insbesondere 5 bis 10 bedeutet.

**EP 0 997 522 A1**

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft "light duty liquid" (LDL) Reinigungsmittel, insbesondere Handgeschirrspülmittel und Haushaltsreinigungsmittel, enthaltend Fettsäurealkylesteralkoxylate als besonders hautfreundliches, umweltverträgliches Tensid mit einem sehr guten Waschvermögen und gutem Löslichkeitsverhalten.

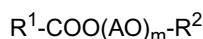
[0002] An moderne Haushaltsreinigungsmittel und Geschirrspülmittel werden hohe Ansprüche gestellt: Sie müssen ein gutes Reinigungsvermögen gegenüber Schmutz und Fett haben, aber auch umweltverträglich sein.

Zunehmende Hautunverträglichkeiten und allergische Reaktionen erfordern die Entwicklung neuer Tenside/Tensidgemische und/oder den Einsatz alternativer Substanzen, insbesondere für Reinigungsmittel, die täglich eingesetzt werden und mit der Haut in Kontakt kommen.

Zur Minimierung von Transport-, Lager- und Verpackungskosten, sowie zur Verbesserung der Handhabung für den Verbraucher kommen moderne Reinigungs- und Geschirrspülmittel mit hohen Konzentrationen an Waschaktivsubstanzen in den Handel. Hochkonzentrierte Zubereitungen erfordern aber den Einsatz von Lösungsmitteln und/oder Hydrotrophen, die die unterschiedlichen Bestandteile in Lösung bringen, eine klare und homogene Formulierung mit geeigneten Viskositäten bewirken und zugleich Gelbildung bei der Herstellung oder Lagerung der Mittel vermeiden sollen. Üblicherweise werden hierfür nichtoberflächenaktive organische Lösungsmittel, wie Ethanol, Glykol, Polyglykole oder Lösungsvermittler, beispielsweise Alkylbenzolsulfonate mit niedrigen Kettenlängen, wie zum Beispiel Toluol- oder Xylensulfonat eingesetzt. Wünschenswert ist, auf solche Verbindungen verzichten zu können, die kein oder wenig Waschaktivvermögen zeigen.

[0003] Es wurde nun gefunden, daß der Einsatz von Fettsäurealkylesteralkoxyaten in light duty liquid-Formulierungen es ermöglicht, auf organische Lösungsmittel, wie Ethanol oder Glycole und Hydrotrope zu verzichten oder diese deutlich zu reduzieren und dennoch eine günstige Viskositäteeinstellung (100 cps bis 1000 cps) zu erreichen. Die Gefahr der Gelbildung bei längerer Lagerung durch langsames Verdampfen des Lösungsvermittlers besteht hier nicht. Gleichzeitig bewirkt der Einsatz von Fettsäurealkylesteralkoxyaten in LDL-Formulierungen eine gute Hautfreundlichkeit bei gutem Waschvermögen.

[0004] Gegenstand der Erfindung sind light duty liquid-Reinigungsmittel, insbesondere flüssige Handgeschirrspülmittel und Haushaltsreinigungsmittel, enthaltend anionische Tenside sowie Fettsäurealkylesteralkoxyate der Formel 1



worin  $R^1$  eine verzweigte oder geradkettige Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 5 bis 22, vorzugsweise 7 bis 17 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen, AO für eine  $C_2-C_4$ -Alkylenoxydeinheit und m eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 4 bis 12, insbesondere 5 bis 10 bedeutet.

[0005] Diese Fettsäurealkylesteralkoxyate werden nach an sich bekannten Verfahren hergestellt, nämlich entweder durch Oxalkylierung von Fettsäurealkylestern in Gegenwart eines geeigneten Katalysators oder Katalysatorsystems wie z.B. Kaliumhydroxid oder Natriummethylat oder durch Veresterung von oxalkylierten Alkoholen mit Fettsäuren in Gegenwart eines sauren Katalysators wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, Alkansulfonsäuren, Alkylarylsulfonsäure,  $ZnCl_2$ , Phosphorsäure.

[0006] Vorzugsweise werden solche Verbindungen der Formel 1 eingesetzt, die eine enge Bandbreite des Polyalkoxylierungsgrades aufweisen (sogenannte "narrow range"-Oxalkylate), insbesondere solche narrow-range Oxalkylate der Formel 1, die 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. Diese Definition soll im folgenden für eine Verbindung der Formel 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.

[0007] Derartige narrow-range Fettsäurealkylesteralkoxyate werden erhalten, wenn man die Oxalkylierungsreaktion in Gegenwart folgender Katalysatoren durchführt:

[0008] Erdalkalisalze von Monoestern aus Dicarbonsäuren und oxalkylierten Alkoholen gemäß EP-A-337 239. Die nicht veresterte Carboxylgruppe ist dabei vollständig in die Form des Erdalkalisalzes überführt.

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-haltiges bzw. Ca/Ti-haltiges Katalysatorsystem (US-A-5 220 046).

[0009] Besonders geeignete Alkoxylierungskatalysatoren sind teilneutralisierte Erdalkalisalze von Dicarbonsäurehalbestern wie in DE 198 07 991.5 beschrieben.

[0010] Als nichtionische Tenside können diese Fettsäurealkylesteralkoxyate in den erfindungsgemäßen Mitteln

allein oder im Gemisch mit anderen nichtionischen Tensiden, beispielsweise mit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden, Fettalkoholpolyglycolethern, Alkylphenolpolyglycolethern, Fettsäurepolyglykolestern, Fettsäureamidpolyglycolethern, Fettaminpolyglycolethern, alkoxylierte Triglyceriden, Fettsäureglucamiden, Polyölfettsäureestern, Zuckerestern, Sorbitanestern und Polysorbaten und/oder alkoxylierten Fettalkoholen eingesetzt werden. Der Anteil der nichtionischen Tenside insgesamt an der Gesamtmenge aller Tenside in den erfindungsgemäßen LDL-Reinigungsmitteln beträgt im allgemeinen 1 bis 50 Gew.-%, der Anteil der Fettsäurealkylesteroxalkylate an der Gesamtmenge der nichtionischen Tenside beträgt ungefähr 75 bis 100 Gew.-%.

**[0011]** Neben den voranstehend beschriebenen nichtionischen Tensiden enthalten die erfindungsgemäßen LDL-Formulierungen auch anionische Tenside in Mengen von ungefähr 50 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aller Tenside. Bevorzugte anionische Tenside sind C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Fettsäure-alpha-methylestersulfonate, Alkylethersulfate und sek. Alkansulfonate.

**[0012]** Die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Alkylethersulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel RO(A)<sub>m</sub>SO<sub>3</sub>M, worin R einen unsubstituierten C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl- oder C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>-Hydroxyalkylrest, bevorzugt einen C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl- oder C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>-Hydroxyalkylrest, besonders bevorzugt C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl- oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Hydroxyalkylrest darstellt. "A" ist eine Ethoxy- oder Propoxyeinheit, m ist eine Zahl größer als 0, vorzugsweise zwischen 0,5 und ca. 6, besonders bevorzugt zwischen ca. 0,5 und ca. 3 und M ist ein Wasserstoffatom oder ein Kation wie z.B. ein Metallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, etc.), Ammonium oder ein substituiertes Ammoniumkation. Spezifische Beispiele von substituierten Ammoniumkationen sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethylammonium- und quaternäre Ammoniumkationen, wie Tetramethylammonium und Dimethylpiperidiniumkationen sowie solche, die von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin abgeleitet sind. Als Beispiele für diese Alkylethersulfate seien genannt C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-polyethoxylat(1,0)sulfat, (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>E(1,0)M), C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-polyethoxylat(2,25)sulfat (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>E(2,25)M), C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-polyethoxylat(3,0)sulfat (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>E(3,0)M), C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-polyethoxylat(4,0)sulfat (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>E(4,0)M).

**[0013]** Bei den 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 besitzen. Die bevorzugten sekundären Alkansulfonate enthalten lineare Alkylketten mit 9 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt von 10 bis 20 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt 13 bis 17 Kohlenstoffatome. Das Kation ist Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di- oder Triethanolammonium, Calcium oder Magnesium und Mischungen davon. Natrium als Kation ist der Einfachheit halber bevorzugt.

**[0014]** Neben diesen oder anstelle dieser bevorzugten anionischen Tenside können die erfindungsgemäßen LDL-Formulierungen auch andere Typen von anionischen Tensiden innerhalb der oben angegebenen Grenzwerte enthalten, wie zum Beispiel Alkylsulfate, -Sulfonate, -Carboxylate, -Phosphate und Mischungen aus den genannten Verbindungen. Geeignete Kationen sind z.B. Natrium, Kalium, Calcium oder Magnesium, sowie Ammonium, substituierte Ammoniumverbindungen, einschließlich Mono-, Di- oder Triethanolammoniumkationen, sowie Mischungen dieser Kationen. Die anionischen Tenside, die für die vorliegende Erfindung geeignet sind, weisen Tenseideigenschaften auf und sind wasserlöslich oder in Wasser dispergierbar.

**[0015]** Alkylsulfate sind hier wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel ROSO<sub>3</sub>M, worin R bevorzugt ein C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt ein Alkyl oder Hydroxyalkylrest mit C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylkomponenten, besonders bevorzugt ein C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. M ist Wasserstoff oder ein Kation, z.B. Natrium, Kalium, Lithium oder Ammonium oder substituiertes Ammonium, z.B. Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammoniumkationen und quaternäre Ammoniumkationen, wie Tetramethylammonium- und Dimethylpiperidiniumkationen und quartäre Ammoniumkationen, abgeleitet von Alkylaminen wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und Mischungen davon.

**[0016]** Ein weiteres geeignetes anionisches Tensid ist Alkylbenzolsulfonat. Die Alkylgruppe kann entweder gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder linear und gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe substituiert sein.

**[0017]** Die bevorzugten Alkylbenzolsulfonate enthalten lineare Alkylketten mit 9 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt von 10 bis 13 Kohlenstoffatomen, das Kation ist Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di- oder Triethanolammonium, Calcium oder Magnesium und Mischungen davon.

**[0018]** Weitere geeignete anionische 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.

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

**[0019]** Andere anionische Tenside, die nützlich für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln sind, sind C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-

Olefin sulfonate, sulfonierte Polycarboxylsäuren, hergestellt durch Sulfonierung der Pyrrolyseprodukte von Erdalkalimetallcitrat, wie z.B. beschrieben in GB 1 082 179, Alkylglycerinsulfate, Fettacylglycerinsulfate, Oleylglycerinsulfate, Alkylphenolethersulfate, primäre Paraffinsulfonate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Isethionate, wie Acylisethionate, N-Acyltauride, Alkylsuccinamate, Sulfosuccinate, Monoester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Monoester) und Diester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Diester), Acylsarcosinate, Sulfate von Alkylpolysacchariden wie Sulfate von Alkylglycosiden, verzweigte primäre Alkylsulfate und Alkylpolyethoxycarboxylate wie die der Formel RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>CH<sub>2</sub>COO-M<sup>+</sup> worin R ein C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, k eine Zahl von 0 bis 10 und M ein lösliches Salz bildendes Kation ist. Harzsäuren oder hydrierte Harzsäuren, wie Rosin oder hydriertes Rosin oder Tallöharze und Tallöharzsäuren sind ebenfalls einsetzbar. Weitere Beispiele sind in "Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I und II, Schwartz, Perry und Berch) beschrieben. Eine Vielzahl solcher Tenside sind auch in US 3 929 678 beschrieben.

**[0020]** Typische Beispiele für anionische Tenside sind auch Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, Sulfosäuren, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfat, Fettsäureamid-(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Alkyloligoglucosidsulfate, Alkylaminosulfate und Alkyl-(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können sie eine konventionelle oder auch eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

**[0021]** Desweiteren können in den erfindungsgemäßen Mitteln schaumverstärkende Co-Tenside aus der Gruppe Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliumbetaine und Sulfobetaine, Aminoxide und Fettsäurealkanolamide oder Polyhydroxyamide in den Gewichtsmengen 1 bis 18 % eingesetzt werden.

**[0022]** In einer bevorzugten Ausführungsform wird neben den Fettsäurealkylesterethoxylaten und gegebenenfalls anderen nichtionischen Tensiden, sek. C<sub>8</sub>-C<sub>21</sub>-, insbesondere C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfonat, beispielsweise das unter dem Handelsnamen Hostapur<sup>®</sup> SAS (Clariant GmbH) erhältliche Produkt, gegebenenfalls im Gemisch mit C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyltriglycolethersulfat, Na-Salz (Genapol<sup>®</sup> ZRO, Clariant GmbH) und Cocoamidopropylbetain (Genagen<sup>®</sup> CAB, Clariant GmbH) in den erfindungsgemäßen LDL-Formulierungen eingesetzt.

**[0023]** Die Gesamtmenge aller Tenside (nichtionische und anionische) beträgt im allgemeinen 15 bis 70, vorzugsweise 15 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der LDL-Formulierungen.

**[0024]** Die erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten, je nach Anwendungszweck, neben den genannten Tensiden noch die jeweils spezifischen und üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe, beispielsweise Builder, Salze, Lösungsvermittler, Enzyme, Verdickungsmittel, Konservierungsmittel, Duft- und Farbstoffe, Perlglanzmittel, Emulgatoren und Sequestriermittel.

**[0025]** Als organische und anorganische Gerüststoffe (Builder) eignen sich neutral oder insbesondere alkalisch reagierende Salze, die Calciumionen ausfällen oder komplex binden können. Geeignete und insbesondere ökologisch unbedenkliche Buildersubstanzen, wie feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe vom Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g aufweisen, finden eine bevorzugte Verwendung. Zeolith und die Schichtsilikate können in einer Menge bis zu 20 Gew.-% im Mittel enthalten sein. Brauchbare organische Gerüststoffe sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Percarbonsäuren, wie Citronensäure und Nitriloacetat (NTA), Ethylendiamintetraessigsäure, sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist. Analog hierzu können auch polymere Carboxylate und deren Salze eingesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise die Salze homopolymerer oder copolymerer Polyacrylate, Polymethylacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit 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 Zucker-Polyallylethers quervernetzt sind und die eine relative Molekülmasse oberhalb einer Million besitzen. Beispiele hierfür sind die unter dem Namen Carbopol<sup>®</sup> 940 und 941 erhältlichen Polymere. Die quervernetzten Polyacrylate werden in Mengen nicht über 1 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt. Diese Gerüstsubstanzen können in Mengen bis zu 5 Gew.-% eingesetzt werden.

**[0026]** 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.

**[0027]** 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 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 bis 1,2 : 1.

**[0028]** Weitere geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Triacetin (Glycerintriacetat) und 1-Methoxy-2-pro-

panol.

**[0029]** 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.-% eingesetzt werden, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titan-stearate oder die Natrium und/oder Kalium-Salze 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.

**[0030]** Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen bzw. deren Gemisch in Frage. Ihr Anteil kann 0,2 bis 1 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägersubstanzen adsorbiert werden und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein.

**[0031]** Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Pentandiol oder Sorbinsäure.

**[0032]** Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglykolester in Betracht.

**[0033]** Als Salze bzw. Stellmittel kommen beispielsweise Natriumsulfat, Natriumcarbonat oder Natriumsilikat (Waserglas) in Betracht.

**[0034]** Als typische Einzelbeispiele für weitere Zusatzstoffe sind Natriumborat, Stärke, Saccharose, Polydextrose, RAED, Stilbenverbindungen, Methylcellulose, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, Seifen und Silicone zu nennen.

**[0035]** Die erfindungsgemäßen Produkte zeichnen sich durch eine sehr gute Lagerstabilität und gute Hautfreundlichkeit bei gleichzeitig hohem Reinigungsvermögen aus.

**[0036]** Nachfolgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern ohne sie darauf einzuschränken.

Beispiele

**[0037]** Alle Prozentangaben sind Gewichtsprozente.

Beispiel 1

Handgeschirrspülmittel

**[0038]** Zusammensetzung:

A	Genapol ZRO	4,90 %
	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> + 7.5 EO MEE	6,00 %
	Hostapur SAS 60	14,70 %
	Genagen CAB	2,40 %
B	E-Wasser	ad 100 %
C	Acticide SPX-(L)	0,20 Gew.-%

**[0039]** Die Gewichtsprozente beziehen sich auf jeweils 100 % Waschaktivsubstanz

Beispiel 2

Handgeschirrspülmittel, Konzentrat

**[0040]** Zusammensetzung:

A	Genapol LRO	20,4 %
	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> + 7.5 EO MEE	10,2 %
	C <sub>10</sub> -C <sub>14</sub> -LAS	12,3 %
	Genagen CAB	3,0 %
	Alkanolamid	1,7 %
	Ethanol	8,5 %
	B Wasser	ad 100 %
C	Acticide SPX-(L)	0,20 Gew.-%

**[0041]** Die Gewichtsprozentage beziehen sich auf jeweils 100 % Waschaktivsubstanz

Beispiel 3

Handgeschirrspülmittel

**[0042]**

A	Hostapur SAS 60	20,50 %
	Genapol LRO	4,00 %
	Genagen LAB	0,50 %
	C <sub>8</sub> -C <sub>18</sub> + 8 EO MEE	6,00 %
B	Wasser	ad 100 %
C	Acticide SPX-(L)	0,20 Gew.-%

**[0043]** Die Gewichtsprozentage beziehen sich auf jeweils 100 % Waschaktivsubstanz

Beispiel 4

Hochkonzentriertes LDL-Reinigungsmittel

**[0044]**

A	Hostapur SAS 60	33,0 %
	Genapol LRO flüssig	30,0 %
	Fettalkanolamid	2,0 %
	C <sub>8</sub> -C <sub>18</sub> + 8 EO MEE	6,6 %
	NaCl	0,5 %
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5 %
	Toluolsulfonat, Na-Salz	0,5 %
B	Wasser	

# EP 0 997 522 A1

(fortgesetzt)

C	Acticide SPX-(L)	0,20 Gew.-%
---	------------------	-------------

5 Herstellung:

**[0045]** Alle Komponenten von A wurden nacheinander in B eingerührt. Abschließend durch Zugabe von C konserviert.

10 Beispiel 5

Feinwaschmittel für die Handwäsche

**[0046]**

15

20

25

30

35

A	Genapol DU 80	6,0 %
	Fettsäuremischung	5,0 %
	(Prifac 7949: Palmkernöl-/Ölsäure Kaliumhydroxid (w=85%))	0,8 %
	Triethanolamin	0,69 %
Die Gewichtsprozentbeziehen sich auf jeweils 100 % Waschaktivsubstanz.		
B	Wasser (ca. 50°C)	
C	Hostapur SAS 60	5,10 %
	Tri-Natriumcitrat-2-hydrat	5,00 %
D	Ethanol	2,00 %
	Citronensäure-1-hydrat	0,20 %
	C <sub>8</sub> -C <sub>18</sub> + 7,5 EO NRME	6,00 %
E	Acticide SPX-(L)	0,20 %

Herstellung

40 **[0047]** Komponenten von A wurden vermischt, B dazugegeben und gut gelöst. Danach wurden die Komponenten von C eingerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Komponenten von D wurden nacheinander hinzugefügt, abschließend durch Zugabe von E konserviert.

Chemische Beschreibung der eingesetzten Handelsprodukte

45

**[0048]**

50

55

Hostapur <sup>®</sup> SAS 60:	sekundäres Natriumalkansulfonat (ca. 60 % WAS)
Genapol <sup>®</sup> LRO:	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Natriumalkyldiglycolethersulfat (ca. 30 % WAS)
Genagen <sup>®</sup> LAB:	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Alkyldimethylbetain (ca. 30 % WAS)
Genagen <sup>®</sup> CAB:	Cocoamidopropylbetain
Genapol DU 080:	C <sub>11</sub> Oxoalkoholpolyglykolether mit 8 Ethylenoxid
Genapol ZRO	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Natriumalkyltriglycolethersulfat (ca. 30 % WAS)

(fortgesetzt)

C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> + 7,5 EO MEE	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Fettsäuremethylesterethoxylat (7,5 EO)
C <sub>8</sub> -C <sub>18</sub> + 8 EO MEE	C <sub>8</sub> -C <sub>18</sub> -Fettsäuremethylesterethoxylat (8 EO)
C <sub>8</sub> -C <sub>18</sub> + 7,5 EO MEE	C <sub>8</sub> -C <sub>18</sub> -Fettsäuremethylesterethoxylat (7,5 EO)
C <sub>8</sub> -C <sub>18</sub> + 7,5 EO NRMEE	C <sub>8</sub> -C <sub>18</sub> -Fettsäuremethylesterethoxylat (7,5 EO) -narrow range Produkt
C <sub>10</sub> -C <sub>14</sub> -LAS	Lineares C <sub>10</sub> -C <sub>14</sub> -Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz

**[0049]** Die obengenannten Produkte sind Handelsprodukte der Clariant GmbH  
 Alkanolamid Kokosfettsäurediethanolamid  
 Acticide® SPX-(L) Konservierungsmittel  
 Handelsprodukt der Fa. Thor Chemie GmbH, Speyer

Anwendungstechnische Ergebnisse

**[0050]** Das Reinigungsvermögen der Geschirrspülmittel wurde nach dem sogenannten "Mini-Plate" Test, die Hautfreundlichkeit der erfindungsgemäßen Mittel nach dem "Zein-Test" ermittelt und mit den Referenzformulierungen 1 und 2 verglichen.

Referenzformulierung 1

**[0051]** Zusammensetzung:

A	Genapol ZRO	7,00 Gew.-%
	Hostapur SAS 60	21,00 Gew.-%
B	E-Wasser	ad 100 Gew.-%

Referenzformulierung 2

**[0052]** Zusammensetzung:

A	Genapol LRO	21,8 %
	C <sub>10</sub> -C <sub>14</sub> -LAS	13,2 %
	Alkanolamid	1,7 %
	Ethanol	8,5 %
B	E-Wasser	ad 100 %

Tabelle

Mini-Plate- und Zein-Testergebnisse			
Formulierung	Mini-Plate	Viskosität mPas (nach Brookfield)	Zein-Test/mg N/100 ml
Beispiel 1	16	300	161



Tabelle (fortgesetzt)

Mini-Plate- und Zein-Testergebnisse			
Formulierung	Mini-Plate	Viskosität mPas (nach Brookfield)	Zein-Test/mg N/100 ml
Referenz 1	16	390	263
Beispiel 2	31	292	179
Referenz 2	34	gel	203

#### Mini-Plate Test: Prüfung der schaumstabilisierenden Eigenschaften von Spülmitteln

##### Prinzip:

Durch Einbringen von mit Fett und Stärke (je 4,125 Gew.-% Butter, Creme fraiche, Margarine, Olivenöl, Palmin, Rindertalg, Schweineschmalz, Sonnenblumenöl, 17 Gew.-% Roggenvollkornmehl, 5 Gew.-% Milchpulver, 45 Gew.-% Wasser, Farbstoffe) beschmutzten Mini-Plates wird der vorher durch ein Umwälzgerät erzeugte Schaum (Uhr-  
glas) einer Spüllösung zerstört.

**[0053]** Zur Durchführung des Mini-Plate Tests wiegt man 1,50 g der oben beschriebenen Anschmutzung auf je einem Uhrglas ab und verteilt sie mit Hilfe eines Löffels und eines Glasstabes während des Abwiegens auf dem Uhrglas. Es werden auf diese Weise 15 bis 20 Uhrgläser vorbereitet. Die Anschmutzung wird bei Raumtemperatur 30 Minuten angetrocknet.

Man legt in einer 3 Liter fassenden Kristallisierschale 2,00 g Produkt (bei einem WAS-Gehalt unter 25 %) bzw. 1,00 g Produkt (bei einem WAS-Gehalt über 25 %) vor und gibt 2500 ml ca. 50°C heißes Trinkwasser dazu. Diese Lösung wird in eine 5 l Kunststoffschüssel überführt, in die bereits das Umwälzgerät eintaucht, wobei zu beachten ist, daß sich das Spülmittel gut gelöst hat. Nach Einschalten der Heizplatte wird die Anfangstemperatur (Soll: 47 +/- 2°C) ermittelt und mit einem über einen Rührmotor betriebenen Umwälzgerät mit einer Umdrehungszahl von 300 rpm 1 Minute lang Schaum erzeugt. Danach entfernt man 20 bis 25 Sekunden bei laufendem Umwälzgerät mit der Spülbürste die Anschmutzung von einem Uhrglas.

**[0054]** Anschließend werden die Walzen und der Schüsselboden mit der Spülbürste 35 bis 45 Sekunden lang bei weiterhin eingeschalteten Umwälzgerät von sich absetzendem Schmutz befreit. Dieser Vorgang (Spülen je eines Uhrglases sowie Reinigen von Walzen und Schüssel) wird solange wiederholt, bis der Schaum zerfällt und sich bei kurzzeitigem Abstellen des Umwälzgerätes keine zusammenhängende Schaumdecke mehr bildet.

**[0055]** Die Anzahl der gereinigten Mini-Plates ist proportional der Menge an eingebrachtem Fett und Stärke und wird als Maß für die Spülleistung der Spülflotte angegeben.

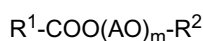
#### Bestimmung des Zeinwertes

##### Prinzip

**[0056]** Die Löslichkeit von Zein, einem Protein aus der Hüllsubstanz des Maiskornes, in Tensidlösungen stellt ein Maß für die Hautverträglichkeit von Tensiden dar. Beim Zeintest besteht eine Beziehung zwischen der gelösten Zeinmenge durch Tensidlösungen und dem Vermögen dieser Tensidlösungen, die äußersten Epidermisschichten anzulösen. Die Bestimmung der durch das Tensid gelösten Menge an Zein erfolgt über die Bestimmung des im Zein enthaltenen Stickstoffs nach Kjeldahl. Je höher der Stickstoff-Wert umso höher der Anteil des gelösten Zeins und umso schlechter die Hautverträglichkeit.

#### Patentansprüche

1. Light duty liquid Reinigungsmittel enthaltend anionische Tenside sowie Fettsäurealkylesteralkoxylate der Formel 1



worin  $R^1$  eine verzweigte oder geradkettige Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 5 bis 22, vorzugsweise 7 bis 17 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atome

men, AO für eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxydeinheit und m eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 4 bis 12, insbesondere 5 bis 10 bedeutet.

- 5 2. Light duty liquid Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Verbindungen der Formel 1 enthalten, die eine enge Bandbreite des Polyoxalkylierungsgrades aufweisen.
3. Light duty liquid Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben den Verbindungen der Formel 1 weitere nichtionische Tenside enthalten.
- 10 4. Light duty liquid Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Fettsäure-alpha-methylestersulfonate, Alkylethersulfonate oder sek. Alkansulfonate als anionische Tenside enthalten.
5. Light duty liquid Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an Tensiden aus 1 bis 50 Gew.-% an nichtionischen und 50 bis 99 Gew.-% an anionischen Tensiden besteht.
- 15 6. Light duty liquid Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie insgesamt 15 bis 70 Gew.-% an Tensiden, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, enthalten.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 12 0731

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	DE 42 27 046 A (LION CORP) 18. Februar 1993 (1993-02-18)	1,3,5,6	C11D1/74 C11D1/83 C11D17/00
A	* Seite 2, Zeile 20 - Seite 3, Zeile 3 * * Seite 3, Zeile 43 - Seite 4, Zeile 1 * * Ansprüche 1-8,14; Beispiele 1,4 *	4	
X	"CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES,US,AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS" , JP5202381 XP000408011 ISSN: 0009-2258	1	
A	* Zusammenfassung *	2	
D,A	EP 0 335 295 A (HOECHST AG) 4. Oktober 1989 (1989-10-04) * Spalte 3, Zeile 53 - Spalte 4, Zeile 57 * * Anspruch 1; Beispiele 1,2 *	1,2	
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 *	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>22. Dezember 1999</b>	
		Prüfer <b>Bertran Nadal, J</b>	
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 (P04C03)

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

EP 99 12 0731

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  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-12-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4227046	A	18-02-1993	JP	5209191 A	20-08-1993
EP 0335295	A	04-10-1989	DE	3810793 A	12-10-1989
			JP	2149541 A	08-06-1990

EPO FORM P0461

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