



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 078 978 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
28.02.2001 Patentblatt 2001/09

(51) Int. Cl.⁷: **C11D 1/645**, C11D 1/52

(21) Anmeldenummer: **00117406.9**

(22) Anmeldetag: **11.08.2000**

(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: **24.08.1999 DE 19940116**

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

(72) Erfinder:
• **Weinelt, Frank, Dr.**
84508 Burgkirchen (DE)
• **Skrypzak, Werner**
65719 Hofheim/Lorsbach (DE)

(54) **Tensidmischungen aus Fettsäure-N-Alkylpolyhydroxyamiden und Fettsäureamidoalkoxylaten**

(57) Die beanspruchten Tensidmischungen bestehen aus Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyamiden der Formel



und Fettsäureamidoalkoxylaten der Formel



wobei R^1 , R^2 , Z, R, R^6 und R^7 die in der Beschreibung genannten Bedeutungen haben.

EP 1 078 978 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Tensidmischungen aus Fettsäure-N-Alkylpolyhydroxyamiden und Fettsäureamidoalkoxylaten sowie Wasch- und Reinigungsmittel, die diese Tensidmischungen enthalten.

5 **[0002]** Die Verwendung von Fettsäure-N-alkyl-polyhydroxyamiden, insbesondere von Fettsäure-N-methylglucamid in Wasch- und Reinigungsmitteln ist bereits bekannt (WO 92/06 159, WO 92/06160).

[0003] Wesentliche Vorteile der Fettsäure-N-alkyl-polyhydroxyalkylamide sind ihre hohe Reinigungskraft, gute Fett-dispergierbarkeit, gute Hautfreundlichkeit, ihre gute biologische Abbaubarkeit und ihre Herstellung aus nachwachsenden Rohstoffen.

10 **[0004]** Nachteilig für die Anwendung und Formulierbarkeit dieser Tensidklasse ist eine begrenzte Löslichkeit in Wasser, insbesondere ab einer Kettenlänge von C16. Bei höheren Konzentrationen in Wasser tendieren Fettsäure-N-alkyl-polyhydroxyalkylamide zur Gelbildung oder bilden Niederschläge. Höhere Temperaturen zur Absenkung der Gelbildung und Viskosität führen zu verstärkter Hydrolyse der Waschaktivsubstanz.

15 **[0005]** Überraschend wurde gefunden, daß die Löslichkeit von Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden in Wasser durch Zugabe von Fettsäureamidoalkoxylaten wesentlich verbessert werden kann.

Desweiteren wirken diese beiden nichtionischen Tensidklassen synergistisch auf die Schaumbildung auch bei geringen Konzentrationen, auf die Schaumstabilität, sowie auf das Spülvermögen in Haushaltsreinigungs- und Geschirrspülmitteln.

20 **[0006]** Der Zusatz von Fettsäureamidoalkoxylaten zu Fettsäurepolyhydroxyamiden bewirkt auch eine Herabsetzung der Viskosität und beeinflusst den Kältetrübungspunkt günstig.

[0007] Gegenstand der Erfindung sind Tensidmischungen aus Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyamiden der Formel I



25 worin R^1 eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 7 bis 21 Kohlenstoffatomen. Z eine Polyhydroxykohlenwasserstoffgruppe mit mindestens drei Hydroxylgruppen, die auch alkoxyliert sein können, und R^2 C_1 - C_8 -Alkyl, eine Gruppe der Formeln $-(CH_2)_xNR^3R^4$ oder $R^5O(CH_2)_n-$, wobei R^3 und R^4 C_1 - C_4 -Alkyl oder C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl, R^5 C_1 - C_4 -Alkyl, n eine Zahl von 2 bis 4 und x eine Zahl von 2 bis 10 bedeuten und Fettsäureamidoalkoxylaten der Formel II



worin R eine Alkylgruppe oder Alkenylgruppe mit 7 bis 21 Kohlenstoffatomen, R^6 Wasserstoff oder eine Gruppe $-(AO)_xH$, R^7 eine Gruppe $-(AO)_xH$, A eine Gruppe der Formeln $-C_2H_4-$, $-C_3H_6-$ oder $-C_4H_8-$ und x eine Zahl von 1 bis 20 bedeuten.

35 **[0008]** Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R^1 C_7 - C_{21} -Alkyl oder C_7 - C_{21} -Alkenyl bedeutet. So kann der Rest R^1CO beispielsweise der Acylrest der Cocosfettsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Caprinsäure, Palmitinsäure oder Talgfettsäure sein. R^2 ist vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl und Z ist vorzugsweise ein Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 5 C-Atomen, der sich von Zuckeralkoholen ableitet, beispielsweise 1-Desoxyglucityl, 2-Desoxyfructityl, 1-Desoxymaltityl, 1-Desoxylactityl, 1-Desoxygalactityl, 1-Desoxymannityl, 1-Desoxymaltotriityl. Besonders bevorzugt sind C_8 - C_{22} -, insbesondere C_{12} - C_{18} -Acyl-N-methylglucamide.

[0009] Die Verbindungen der Formel I werden in an sich bekannter Weise hergestellt durch reduktive Aminierung eines reduktiven Zuckers mit einem Alkylamin und anschließende Veresterung mit einer Fettsäure oder Fettsäureester. Näheres zur Herstellung dieser Verbindungen findet sich in WO 92/06160 sowie in der dort angegebenen Literatur.

45 **[0010]** Als Fettsäureamidoalkoxylate der Formel II sind Verbindungen der Formel II bevorzugt, worin R C_9 - C_{17} -Alkyl, R^6 Wasserstoff und R^7 eine Gruppe der Formel $-(AO)_xH$ und A $-C_2H_4-$ oder $-C_3H_6-$ bedeuten.

[0011] Fettsäureamidoalkoxylate der Formel II werden durch Umsetzung von Fettsäuremethylester und Mono- oder Dialkanolamin und anschließender Alkoxylierung erhalten.

50 **[0012]** Die Herstellung der erfindungsgemäßen Tensidmischungen, enthaltend Fettsäure-N-Alkyl-Polyhydroxyamid und Fettsäureamidoalkoxylat erfolgt in folgender Weise: Festes bis hochviskoses Fettsäure-N-alkyl-polyhydroxyamid wird auf Temperaturen von 40°C bis 130°C, bevorzugt 50°C bis 100°C erwärmt, das Fettsäureamidoalkoxylat wird zugegeben und bei diesen Temperaturen durch Verkneten im Zeitraum von 0,5 Minuten bis 180 Minuten, bevorzugt 1 bis 30 Minuten innig vermischt. Die erhaltenen pastösen Mischungen verfestigen sich bei Raumtemperatur zu festen bis klebrig festen Blöcken, die in einem weiteren Verfahrensschritt durch Zugabe von bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungs- und Geschirrspülmitteln üblichen Zusatzstoffen wie beispielsweise Tenside, Lösungsvermittler, Entschäumer, Builder, Trägermaterialien, Salze und Stellmittel, Bleichmittel, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren und Bleichaktivatoren weiterverarbeitet werden können.

55 **[0013]** Das Gewichtsverhältnis der Fettsäurepolyhydroxyamide der Formel I und der Fettsäureamidoalkoxylate der

Formel II kann in weiten Grenzen schwanken und beträgt im allgemeinen 90:10 bis 10:90, bevorzugt 90:10 bis 30:70, insbesondere 80:20 bis 50:50 Gew.-%.

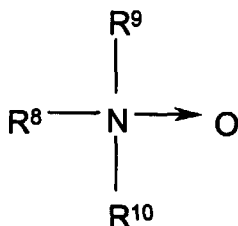
[0014] Die erfindungsgemäßen Tensidmischungen lassen sich generell in allen Wasch- und Reinigungsmitteln jeder Art einsetzen, bevorzugt dienen diese Tensidmischungen für die Herstellung von Handgeschirrspülmitteln, flüssigen Allzweckreinigern oder flüssigen Feinwaschmitteln für die Handwäsche. All diese Wasch- und Reinigungsmittel können neben den erfindungsgemäßen Tensidmischungen noch weitere Tenside nichtionischer, anionischer, kationischer oder amphotärer Natur sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in unterschiedlichen Mengen enthalten.

[0015] Bevorzugte nichtionische Tenside sind Fettalkoholoxethylate mit ca. 1 bis ca. 25 mol Ethylenoxid. Die Alkylkette der aliphatischen Alkohole kann linear oder verzweigt, primär oder sekundär sein, und enthält im allgemeinen von 8 bis 22 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugt sind die Kondensationsprodukte von Alkoholen, die eine Alkylkette von 10 bis 20 Kohlenstoffen enthalten, mit 2 bis 18 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol. Die Alkylkette kann gesättigt oder auch ungesättigt sein. Ebenso können die Alkoholethoxylate eine enge Homologenverteilung des Ethylenoxides („Narrow Range Ethoxylates“) oder eine breite Homologenverteilung des Ethylenoxides („Broad Range Ethoxylates“) aufweisen. Beispiele von kommerziell erhältlichen nichtionischen Tensiden dieses Types sind Tergitol™ 15-S-9 (Kondensationsprodukt eines C11-C15 linearen sekundären Alkohols mit 9 mol Ethylenoxid), Tergitol™ 24-L-NMW (Kondensationsprodukt eines C12-C14-linearen primären Alkohols mit 6 mol Ethylenoxid mit enger Molgewichtsverteilung). Ebenfalls unter diese Produktklasse fallen die Genapol™-Marken der Clariant GmbH.

[0016] Darüberhinaus kommen erfindungsgemäß auch andere bekannte Typen von nichtionischen Tensiden in Frage, wie Polyethylen-, Polypropylen- und Polybutylenoxidaddukte von Alkylphenolen mit 6 bis 12 C-Atomen in der Alkylkette, Additionsprodukte von Ethylenoxid mit einer hydrophoben Base, gebildet aus der Kondensation von Propylenoxid mit Propylenglykol oder Additionsprodukte von Ethylenoxid mit einem Reaktionsprodukt von Propylenoxid und Ethylendiamin.

[0017] Desweiteren können semipolare nichtionische Tenside, beispielsweise

[0018] Aminoxide der Formel III



eingesetzt werden, worin R⁸ eine Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkylphenolgruppe oder Mischungen hiervon darstellt mit einer Kettenlänge von 8 bis 22 Kohlenstoffatome; R⁹ ist eine Alkyl- oder Hydroxyalkylengruppe mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hiervon; R¹⁰ ist eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Polyethylenoxidgruppe mit 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten. Die R¹⁰/R⁹-Gruppen können miteinander über ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom verbunden sein und somit einen Ring bilden.

Diese Aminoxide umfassen besonders C₁₀-C₁₈-Alkyldimethylaminoxide und C₈-C₁₂-Alkoxyethyl-Dihydroxyethylaminoxide.

[0019] Die erfindungsgemäßen Tensidgemische aus Fettsäurepolyhydroxyamiden der Formel I und der Fettsäure-amidoalkoxylate gemäß der Formel II können weitere nichtionische Tenside im Gewichtsverhältnis von 95 zu 5 bis 5 : 95 enthalten. Vorteilhaft ist ein Gewichtsverhältnis von 80 zu 20 bis 20 zu 80.

[0020] Anstelle oder zusätzlich zu den nichtionischen Tensiden können die erfindungsgemäßen Mischungen auch anionische Tenside enthalten.

[0021] Als anionische Tenside kommen in Betracht vor allem geradkettige und verzweigte Alkylsulfate, -sulfonate, -carboxylate, -phosphate, Alkylestersulfonate, Arylalkylsulfonate, Alkylethersulfate und Mischungen aus den genannten Verbindungen. Im folgenden sollen einige der in Frage kommenden Typen von anionischen Tensiden näher beschrieben werden.

Alkylestersulfonate

[0022] Alkylestersulfonate stellen lineare Ester von C₈-C₂₀-Carboxylsäuren (d.h. Fettsäuren) dar, die durch SO₃ sulfoniert werden, wie in „The Journal of the American Oil Chemists Society“, 52 (1975), pp. 323-329 beschrieben. Geeignete Ausgangsmaterialien sind natürliche Fettderivate, wie z.B. Talg- oder Palmölfettsäure.

Alkylsulfate

[0023] Alkylsulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel ROSO_3M , worin R bevorzugt einen $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$ -Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 10 bis 20 C-Atomen, besonders bevorzugt einen $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. M ist Wasserstoff oder ein Kation, z.B. ein Alkalimetallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium) oder Ammonium oder substituiertes Ammonium, z.B. ein Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammoniumkation oder ein quaternäres Ammoniumkation, wie Tetramethylammonium- und Dimethylpiperidiniumkation und quaternäre Ammoniumkationen, abgeleitet von Alkylaminen wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und deren Mischungen. Alkylketten mit $\text{C}_{12}\text{-C}_{16}$ sind dabei bevorzugt für niedrige Waschttemperaturen (z.B. unter ca. 50°C) und Alkylketten mit $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$ bevorzugt für höhere Waschttemperaturen (z.B. oberhalb ca. 50°C).

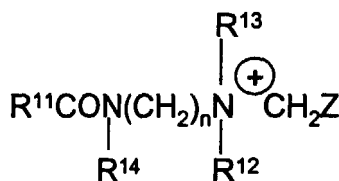
Alkylethersulfate

[0024] Die Alkylethersulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel $\text{RO(A)}_m\text{SO}_3\text{M}$, worin R einen unsubstituierten $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$ -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, bevorzugt einen $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$ -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, besonders bevorzugt einen $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. A ist eine Ethoxy- oder Propoxyeinheit, m ist eine Zahl von größer als 0, typischerweise zwischen ca. 0,5 und ca. 6, besonders bevorzugt 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. Beispiele für substituierte Ammoniumkationen sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethylammonium- und quaternäre Ammoniumkationen wie Tetramethylammonium und Dimethylpiperidiniumkationen, sowie solche, die von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Mischungen davon und ähnliche, abgeleitet sind. Als Beispiele seien genannt $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkyl-polyethoxylat-(1,0)-sulfat, $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkyl-polyethoxylat (2,25)sulfat, $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkyl-polyethoxylat (3,0)sulfat, $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkyl-polyethoxylat (4,0)sulfat, wobei das Kation Natrium oder Kalium ist.

[0025] Andere anionische Tenside die nützlich für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln sind, sind $\text{C}_8\text{-C}_{24}$ -Olefin sulfonate, sulfonierte Polycarboxylsäuren, hergestellt durch Sulfonierung der Pyrrolyseprodukte von Erdalkalimetallcitrat, wie z.B. beschrieben im britischen Patent GB 1,082,179, Alkylglycerinsulfate, Fettacylglycerinsulfate, Oleylglycerinsulfate, Alkylphenothersulfate, primäre Paraffinsulfonate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Isethionate, wie Acylisethionate, N-Acyltauride, Alkylsuccinamate, Sulfosuccinate, Monoester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Monoester) und Diester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Diester), Acylsarcosinate, Sulfate von Alkylpolysacchariden wie Sulfate von Alkylpolyglycosiden, verzweigte primäre Alkylsulfate und Alkylpolyethoxycarboxylate wie die der Formel $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_k\text{CH}_2\text{COO}^-\text{M}^+$ worin R ein $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ -Alkyl, k eine Zahl von 0 bis 10 und M ein ein lösliches Salz bildendes Kation ist. Harzsäuren oder hydrierte Harzsäuren, wie Rosin oder hydriertes Rosin oder 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 im US-Patent 3,929,678 beansprucht.

[0026] Die erfindungsgemäßen Tensidgemische können die anionischen Tenside im Gewichtsverhältnis von 99 zu 1 bis 1:99 enthalten. Vorteilhaft ist ein Gewichtsverhältnis von 80:20 bis 20:80.

[0027] Beispiele für amphotere Tenside, die in den Formulierungen der vorliegenden Erfindung Einsatz finden können, sind vor allem solche, die breit als Derivate von aliphatischen sekundären und tertiären Aminen beschrieben werden, in denen der aliphatische Rest linear oder verzweigt sein kann und in denen einer der aliphatischen Substituenten zwischen 8 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und eine anionische, wasserlösliche Gruppe, wie z.B. Carboxy, Sulfonat, Sulfat, Phosphat oder Phosphonat enthält. Amphotere Tenside in diesem Zusammenhang schließen amphotere Imidazolinium-Tenside ein, wie sie in der nachfolgenden Formel IV dargestellt sind:



worin R^{11} $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ -Alkyl oder -Alkenyl, bevorzugt $\text{C}_{12}\text{-C}_{16}$, R^{12} Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$, R^{13} eine Gruppe der Formeln $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ oder $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHCOOM}$, R^{14} Wasserstoff oder eine Gruppe der Formeln $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ oder $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHCOOM}$, Z CO_2M oder $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ bedeutet, n ist 2 oder 3, bevorzugt 2, M ist Wasserstoff oder ein Kation wie Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammoniak oder Alkanolammonium.

[0028] Bevorzugte amphotere Tenside der obigen Formel sind Monocarboxylate und Dicarboxylate. Beispiele dieser Verbindungen schließen Cocoamphocarboxypropionat, Cocoamidocarboxypropionsäure, Cocoamphocarboxyglycinat (oder auch als Cocoamphodiacetat bezeichnet) und Cocoamphoacetat ein.

[0029] Weitere bevorzugte amphotere Tenside sind Alkyldimethylbetaine, Alkylamidobetaine und Alkyldipolyethoxybetaine mit einem Alkylrest, der linear oder verzweigt sein, mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Diese Verbindungen werden z.B. von der Clariant GmbH unter dem Handelsnamen Genagen® CAB vermarktet.

[0030] Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäurealkanolaminester-Salze und Dialkylaminopropylaminester-Salze. Die erfindungsgemäßen Tensidgemische können die kationischen Tenside im Gewichtsverhältnis von 99 zu 1 bis 1: 99 enthalten. Vorteilhaft ist ein Gewichtsverhältnis von 90 zu 10 bis 10 zu 90.

Hilfs- und Zusatzstoffe

[0031] Die Wasch- und Reinigungsmittel enthalten, je nach Anwendungszweck, neben den genannten Tensiden noch die jeweils spezifischen Hilfs- und Zusatzstoffe beispielsweise Builder, Salze, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Lösungsvermittler, Enzyme, Verdickungsmittel, Konservierungsmittel, Duft- und Farbstoffe, Perlglanzmittel, Schauminhibitoren, Sequestriermittel.

[0032] Als organische und anorganische Gerüststoffe eignen sich neutral oder insbesondere alkalisch reagierende Salze, die Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden vermögen. Geeignete und insbesondere ökologisch unbedenkliche Buildersubstanzen, wie feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe von Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g aufweisen, finden eine bevorzugte Verwendung. In nicht-wässrigen Systemen werden bevorzugt Schichtsilikate eingesetzt. Zeolith und die Schichtsilikate können in einer Menge bis zu 20 Gew.-% im Mittel enthalten sein. Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Percarbonsäuren, wie Citronensäure 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, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50% bis 10% Maleinsäure und auch Polyvinylpyrrolidon und Urethane. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf die freie Säure, insbesondere sind auch wasserlösliche Polyacrylate geeignet, die beispielsweise mit etwa 1% eines Polyallylethers der Sucrose quervernetzt sind und die eine relative Molekülmasse oberhalb einer Million besitzen. Beispiele hierfür sind die unter dem Namen Carbopol 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.

[0033] Diese Gerüstsubstanzen können in Mengen bis zu 5 Gew.-% eingesetzt werden.

[0034] Die erfindungsgemäßen Mittel können als Schauminhibitoren Fettsäurealkylesteralkoxylate, Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure, enthalten. Mit Vorteil können auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet werden, z.B. solche aus Silikonöl, Paraffinöl oder Wachsen. Vorzugsweise sind Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche oder dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

[0035] Die Flüssigwaschmittel können als optische Aufheller beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten, die sich gut in die Dispersion einarbeiten lassen. Der maximale Gehalt an Aufhellern in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt 0,5 Gew.-%, vorzugsweise werden Mengen von 0,02 bis 0,25 Gew.-% eingesetzt.

[0036] Die gewünschte Viskosität der Mittel kann durch Zugabe von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln oder durch Zugabe einer Kombination aus organischen Lösungsmitteln und Verdickungsmitteln eingestellt werden.

Prinzipiell kommen als organische Lösungsmittel alle ein- oder mehrwertigen Alkohole in Betracht. Bevorzugt werden Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, geradkettige und verzweigte 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 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, wobei die erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel 8 bis 12 Gew.-% einer solchen Mischung enthalten können.

[0037] Weitere geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Triacetin (Glycerintriacetat) und 1-Methoxy-2-propanol.

[0038] Als Verdickungsmittel werden bevorzugt gehärtetes Rizinusöl, Salze von langkettigen Fettsäuren, vorzugs-

weise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titan-Stearate oder die Natrium und/oder 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 eingesetzt.

[0039] Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen bzw deren Gemische in Frage. Ihr Anteil kann 0,2 bis 1 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägersubstanzen adsorbiert werden und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein.

[0040] Um Spuren von Schwermetallen zu binden, können die Salze von Polyphosphorsäuren, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTPMP) eingesetzt werden.

[0041] Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure.

[0042] Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht.

[0043] Als Salze bzw. Stellmittel kommen beispielsweise Natriumsulfat, Natriumcarbonat oder Natriumsilikat (Wasserglas) zum Einsatz.

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

[0044] Zur Beurteilung der Schaumstabilität, des Spülvermögens, der Viskosität und des Kälte-trübungspunktes der erfindungsgemäßen Tensidmischung wurden Geschirrspülmittel mit den in Tabelle 1 angegebenen Inhaltsstoffen getestet und Formulierungen ohne Zusatz der erfindungsgemäßen Tensidmischung gegenübergestellt.

[0045] Die folgenden Tabellen zeigen die anwendungstechnischen Vorteile eines Spülmittels, das ein erfindungsgemäßes Tensidgemisch enthält, im Vergleich zu zwei analogen Spülmitteln, die jeweils nur eine Komponente des erfindungsgemäßen Tensidgemischs enthalten.

Tabelle 1

Die Spülmittel besitzen einen WAS-Gehalt von 25%, wobei 20% WAS auf eine Hostapur SAS : Genapol LRO = 4:1 Mischung und 5% auf GA bzw. GA/ Genagen CA050 (im Mischungsverhältnis 70:30) bzw Genagen CA050 entfallen.			
Zusammensetzung : In %	Spülmittel 1	Spülmittel 2	Spülmittel 3
Hostapur SAS 60	16,0	16,0	16,0
Genapol LRO fl.	4,0	4,0	4,0
Glucamid 24	5,0		
Glucamid 24 CA 05		5,0	
Genagen CA-050			5,0
Konservierung	0,1	0,1	0,1

Tabelle 2

	Spülmittel 1	Spülmittel 2	Spülmittel 3
Viskosität (mPas)	265	150	55
Kälte-trübungspunkt	-7°C	-10°C	-10°C
Kälteklarpunkt	bei 0°C sind die Spülmittel wieder klar		

Tabelle 3

Solubilisierungswirkung (g solubilisiertes IPM / 100 ml Tensidlösung)			
	Spülmittel 1	Spülmittel 2	Spülmittel 3
5 % WAS	0,7	0,7	0,35

Tabelle 4

Mini-Plate Test (Anzahl gespülter Plates = 1 g Fett) Temperatur 47°C ; c=0,016 % WAS; Trinkwasser		
Spülmittel 1	Spülmittel 2	Spülmittel 3
8/8	13/13	16/15

[0046] Die erfindungsgemäße Tensidmischung aus Fettsäure-N-Methylglucamid und Fettsäureamidooxethylat zeigt eine signifikante Verbesserung im Solubilisiervermögen bei gleichzeitiger Verbesserung der Schaumstabilität im Vergleich zur reinen Fettsäure-N-Methylglucamid-Variante.

Tabelle 5

Die Spülmittel besitzen einen WAS-Gehalt von 30%, wobei 27 % auf eine Mischung aus Alkylbenzolsulfonat/Ethersulfat bzw. Alkylsulfat/ Ethersulfat und 3 % auf das Co-Tensid (Fettsäure-N-Methylglucamid bzw. einer Mischung aus C ₁₂ -C ₁₄ -Fettsäure-N-Methylglucamid und Cocosfettsäuremonoethanolamid mit 5 EO im Mischungsverhältnis 70 zu 30) entfallen.				
Zusammensetzung In %	Spülmittel 4	Spülmittel 5	Spülmittel 6	Spülmittel 7
Genapol LRO fl.	6,0	5,4	-	-
Marlon A 365	24,0	21,6	-	-
Texapon SPN 70	-	-	30,0	27,0
Glucamid 24 CA 05	-	3,0	-	3,0

Tabelle 6

Tellertest (Anzahl gespülter Teller); c=0.8g/l; Trinkwasser, Starttemperatur 47°C, Einwaage 1,5 g Schmutz/Teller				
	Spülmittel 4	Spülmittel 5	Spülmittel 6	Spülmittel 7
STIWA I	16	30	28	32
STIWA II	12	14	22	27

[0047] Der Tellertest belegt die schaumstabilisierende Wirkung der erfindungsgemäßen Tensidmischung aus C₁₂/C₁₄-Fettsäure-N-Methylglucamid und Cocosfettsäuremonoethanolamid mit 5 EO im Mischungsverhältnis 70 zu 30.

[0048] STIWA I und STIWA II sind Anschmutzungen der folgenden Zusammensetzung:

5

10

15

20

	STIWA I	STIWA II
Rindertalg	1,375 %	4,125 %
Butter	1,375 %	4,125 %
Crème fraîche	1,375 %	4,125 %
Schmalz	1,375 %	4,125 %
Margarine	1,375 %	4, 125 %
Olivenöl	1,375	4,125 %
Palmin	1,375	4,125 %
Sonnenblumenöl	1,375 %	4,125 %
Trinkwasser	45 %	45 %
Roggenmehl	33 %	17 %
Milchpulver	11 %	5 %
Farbstoff	0,2 %	0,2 %

25

Im folgenden sind einige Formulierungen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Tensidmischung näher beschrieben.

Handgeschirrspülmittel

Beispiel 1

30

[0049]

35

40

	100 % Wirkstoff
Hostapur SAS 30	11,5 Gew.-%
Wasser	ad 100 Gew.-%
Genapol ZRO	4,5 Gew.-%
Glucamid 24 CA 05	4,0 Gew.-%

Herstellung

45

[0050] Alle Komponenten nacheinander miteinander verrühren.

Beispiel 2

50

[0051]

55

	100 % Wirkstoff
Hostapur SAS	24,00 Gew.-%
Wasser	ad 100 Gew.-%

EP 1 078 978 A1

(fortgesetzt)

	100 % Wirkstoff
Genapol ZRO	6,0 Gew.-%
Glucamid 24 CA 05	5,0 Gew.-%

Herstellung

[0052] Alle Komponenten nacheinander miteinander verrühren.

Beispiel 3

[0053]

	100 % Wirkstoff
Hostapur SAS	15,20 Gew.-%
Wasser	ad 100 Gew.-%
Genapol LRO	3,80 Gew.-%
Genagen LAB	1,00 Gew.-%
Glucamid 24 CA 05	5,00 Gew.-%

Herstellung

[0054] Alle Komponenten nacheinander miteinander verrühren.

Allzweckreiniger

Beispiel 1

[0055]

		100 % Wirkstoff
A	Hostapur SAS	7,80 Gew.-%
	Glucamid 24 CA 05	2,00 Gew.-%
B	Tri-Natriumcitrat-dihydrat	5,00 Gew.-%
C	Wasser	ad 100 Gew.-%

Herstellung

[0056] Komponenten von A vermischen. B in C lösen und diese Lösung in Mischung A einrühren.

Beispiel 2

[0057]

5

10

15

		100 % Wirkstoff
A	Glucamid 24 CA 05	6,00 Gew.-%
	Diethylenglykolmonobutylether	5,00 Gew.-%
B	Wasser	ad 100 Gew.-%
C	Hostapur SAS 60	8,40 Gew.-%
	Genapol ZRO	1,40 Gew.-%

Herstellung

[0058] Komponenten von A in B lösen, danach Komponenten von C nacheinander einrühren.

20

Flüssiges Feinwaschmittel

Beispiel 1

[0059]

25

30

35

40

		100 % Wirkstoff
A	Fettsäuremischung (Prifac 7949: Palmkernöl-/Ölsäure)	3,00 Gew.-%
	Kaliumhydroxid (w=85%)	0,51 Gew.-%
	Wasser (40-50°C)	37,00 Gew.-%
B	Hostapur SAS	14,00 Gew.-%
	Genapol ZRO	7,00 Gew.-%
	Glucamid 24 CA 05	6,00 Gew.-%
C	Citronensäure-1-hydrat	0,20 Gew.-%

Herstellung

[0060] Komponenten von A mischen, nacheinander Komponenten von B gründlich einrühren, abschließend C zufügen.

45

Chemische Beschreibung der eingesetzten Handelsprodukte

[0061]

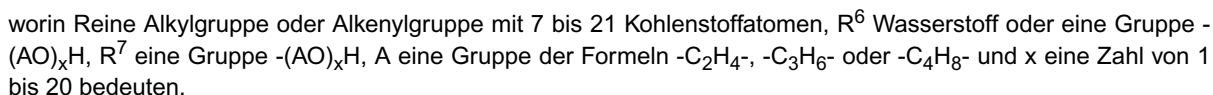
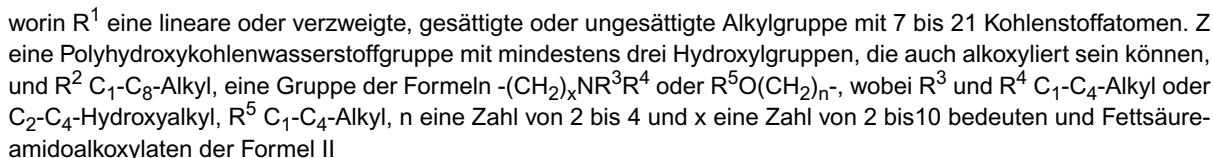
50

55

®Hostapur SAS	sekundäres Natriumalkansulfonat
®Genapol LRO:	C ₁₂ -C ₁₄ -Natriumalkyldiglycoethersulfat
®Genagen LAB	C ₁₂ -C ₁₄ -Alkyldimethylbetain
Genagen CH-050	PEG-5 Cocamide
®Genapol ZRO	C ₁₂ -C ₁₄ -Natriumalkyltriglycoethersulfat
Glucamid 24 CA 05	C ₁₂ -C ₁₄ -Fettsäure-N-methylglucamid/ Cocosfettsäuremonoethanolamid mit 5 EO im Mischungsverhältnis 70 zu 30
Glucamid 24	C ₁₂ -C ₁₄ -Fettsäure-N-methylglucamid

5 ®Texapon SPN 70: Alkylsulfat/Alkylethersulfat-Mischung im Verhältnis 1:1 mit einem Gehalt von 1,1 mol EO, WAS-
Gehalt ca. 70 %

10 **1.** Tensidmischungen aus Fettsäure-N-alkyl-polyhydroxyamiden der Formel I



- 40



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 11 7406

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	WO 95 07340 A (PROCTER & GAMBLE) 16. März 1995 (1995-03-16)	1,3,4	C11D1/645 C11D1/52
A	* Seite 2, Zeile 27 - Seite 3, Zeile 6 * * Seite 29, Zeile 35 - Seite 30, Zeile 4 * * Beispiel XII *	5	
X	WO 97 05224 A (HENKEL KGAA) 13. Februar 1997 (1997-02-13) * Seite 14, Absatz 2 * * Ansprüche 1,6 *	1-3,5	
P,X	EP 0 984 055 A (CLARIANT GMBH) 8. März 2000 (2000-03-08)	1-4	
A	* Seite 2, Zeile 23-51 * * Seite 5, Zeile 47,48 * * Ansprüche 1,2,4,5,7; Beispiele 1-4 *	5	
A	WO 95 20026 A (PROCTER & GAMBLE) 27. Juli 1995 (1995-07-27) * Ansprüche 1,8,9; Beispiele 1-4 *	1-5	
D,A	WO 92 06160 A (PROCTER & GAMBLE) 16. April 1992 (1992-04-16) * Ansprüche 1-3; Beispiel 22 *	1,2,5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13. Dezember 2000	Prüfer Bertran Nadal, J
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 00 11 7406

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente 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.

13-12-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9507340 A	16-03-1995	US 5510049 A	23-04-1996
		AU 7527794 A	27-03-1995
		CN 1133612 A	16-10-1996
		JP 9505838 T	10-06-1997
WO 9705224 A	13-02-1997	DE 19527120 A	30-01-1997
		DE 59604696 D	20-04-2000
		EP 0842249 A	20-05-1998
		ES 2144763 T	16-06-2000
		JP 11510197 T	07-09-1999
		US 6147124 A	14-11-2000
EP 0984055 A	08-03-2000	DE 19840342 A	09-03-2000
		BR 9904081 A	12-09-2000
		JP 2000087095 A	28-03-2000
WO 9520026 A	27-07-1995	US 5534197 A	09-07-1996
		CA 2179709 A	27-07-1995
		EP 0741773 A	13-11-1996
		US 5888955 A	30-03-1999
		CA 2179267 A	27-07-1995
		CN 1139425 A	01-01-1997
		EP 0741692 A	13-11-1996
		JP 9508121 T	19-08-1997
		WO 9519953 A	27-07-1995
WO 9206160 A	16-04-1992	AT 157392 T	15-09-1997
		AU 664356 B	16-11-1995
		AU 8646991 A	28-04-1992
		BR 9106934 A	25-01-1994
		CA 2092562 A,C	29-03-1992
		CN 1062163 A,B	24-06-1992
		CZ 9300432 A	13-04-1994
		DE 69127449 D	02-10-1997
		DE 69127449 T	26-03-1998
		EP 0550606 A	14-07-1993
		FI 931360 A	26-03-1993
		HU 213522 B	28-07-1997
		HU 64383 A	28-12-1993
		JP 6501505 T	17-02-1994
		MX 9101356 A	04-05-1992
		NO 931019 A	11-05-1993
		NZ 240042 A	28-08-1995
		SK 24493 A	07-07-1993
		TR 27539 A	07-06-1995

EPO FORM P0481

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