

# Europäisches Patentamt European Patent Office Office européen des brevets



(11) **EP 1 184 448 A1** 

(12)

## **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag: 06.03.2002 Patentblatt 2002/10

(51) Int Cl.7: **C11D 3/20** 

(21) Anmeldenummer: 01119827.2

(22) Anmeldetag: 16.08.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(30) Priorität: 30.08.2000 DE 10042514

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

(72) Erfinder:

 Miller, Dennis, Dr. 65779 Kelkheim (DE)

- Scherl, Franz Xaver, Dr. 84508 Burgkirchen (DE)
- Skrypzak, Werner, Dipl.-Ing. 65719 Hofheim/Ts. (DE)
- Wiener, Eva-Maria
   65719 Hofheim-Diedenbergen (DE)
- (74) Vertreter: Otto, Adalbert, Dr. et al Clariant Service GmbH, Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1 65843 Sulzbach (DE)

(54) Wässrige Flüssigkeiten enthaltend ein Tensid und ein Acetal

(57) Wässrige Flüssigkeiten enthaltend ein Tensid und ein Acetal.

#### Beschreibung

5

20

30

35

40

50

55

[0001] Die Erfindung betrifft wässrige Flüssigkeiten, die als stabile Mikroemulsionen, sowie als homogene flüssigkristalline Phasen vorliegen und die ein oder mehrere Tenside, sowie ein oder mehrere wasserunlösliche/s Acetal/e und oder Ketale enthalten und deren Verwendung als Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere für harte Oberflächen

**[0002]** Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich sowohl in verdünnter als auch in konzentrierter Form durch Transparenz, Phasenstabilität in einem weiten Temperaturbereich, günstige Viskositätseigenschaften und ein hohes Reinigungsvermögen, insbesondere bei hydrophobem schwer entfernbarem Schmutz, beispielsweise Gras, Fett und Öl, Kugelschreibertinte, Filzstifttinte etc. aus.

**[0003]** Flüssige Reinigungsmittel für harte Oberflächen wie Metall, Glas, Keramik, Kunststoff und Linoleum haben gegenüber festen Mitteln den Vorteil, dass sie in sehr anwendungsfreundlicher Weise in hohen Wirkkonzentrationen auf den Schmutz aufgebracht werden können und sehr effizient Anschmutzungen ablösen ohne Putzstreifen und Filme auf glänzenden Oberflächen zu hinterlassen. Reinigungsmittel als Emulsionen, insbesondere Mikroemulsionen werden bevorzugt zum Entfernen organischer Verschmutzungen eingesetzt. Mikroemulsionen haben dabei bezüglich Klarheit und Homogenität der Mittel wesentliche Vorteile gegenüber herkömmlichen Emulsionen.

**[0004]** Anwendungen von Mikroemulsionen oder flüssigkristallinen Phasen sind ferner bekannt als Formulierungen für Pflanzenschutz, Kosmetik und Pharmazie, zur Erhöhung der Ausbeute bei der Erdölförderung, als Entfettungsmittel, als Kühlschmierstoffe, als neuartige Lösemittel, beispielsweise für Farbstoffe, als Reaktionsmedium und in der Emulsionspolymerisation.

**[0005]** Je nach Anwendung sind dünnflüssige, sprühbare Mikroemulsionen oder viskose, flüssigkristalline Phasen erwünscht.

Mikroemulsionen, enthalten neben oberflächenaktiven Substanzen ein oder mehrere wasserunlösliche Lösemittel. Stand der Technik ist der Einsatz von wasserunlöslichen aliphatischen, aromatischen oder halogenierten Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Isoparaffinen und Terpenen, gegebenenfalls mit weiteren polaren Solventien als Lösemittel, meist in Kombination mit Cotensiden, beispielsweise Alkoholen oder Ethoxylaten (EP 368 146, US 6,048,834). Zielsetzung ist, konsumentenfreundliche Mittel, insbesondere zum Reinigen harter Oberflächen zu entwickeln, die effizient und umweltverträglich sind.

**[0006]** Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass biologisch gut abbaubare Acetale hervorragend geeignet sind als Lösungsvermittler in Mikroemulsionen und flüssigkristallinen Phasen. Auf Basis von homogenen einphasigen Flüssigkeiten, bestehend aus Acetal und Tensid können Formulierungen auch ohne Zusatz von Cotensiden hergestellt werden.

[0007] Gegenstand der Erfindung sind wässrige Flüssigkeiten, die Tenside und Acetale enthalten.

[0008] Der Begriff Acetale soll hier auch Ketale und Orthoester miteinschließen. Als derartige Verbindungen kommen insbesondere solche der Formel

in Frage, worin R¹ C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, Benzyl, Phenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylphenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylphenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-cycloalkyl oder eine Gruppe -OR³ bzw. -OR⁴ bedeutet, oder R¹ eine Gruppe der Formel

wobei B eine direkte Bindung, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-Hydroxyalkylen oder -CH=CH- ist und R<sup>2</sup> gleichzeitig Wasserstoff

bedeutet.

5

20

30

35

40

45

50

R<sup>2</sup> Wasserstoff bedeutet oder die gleiche Bedeutung hat wie R<sup>1</sup>,

 $\rm R^3$  und  $\rm R^4$  eine Gruppe der Formel -(AO)\_x-R bedeuten, wobei A -C\_2H\_4-, -C\_3H\_7- oder -C\_4H\_8-, x eine Zahl von 0 bis 4 und R C\_1-C\_24-, vorzugsweise C\_1-C\_4-Alkyl oder C\_2-C\_24-, vorzugsweise C\_2-C\_4-Alkenyl bedeuten oder R³ und R⁴ bedeuten Amino-C\_2-C\_4-alkyl, C\_2-C\_4-Dialkylamino-C\_2-C\_4-alkyl, -Hydroxy-C\_2-C\_6-alkyl, Benzyl, Phenyl, C\_1-C\_4-Alkylphenyl, C\_1-C\_4-Alkoxyphenyl, C\_6-C\_8-Cycloalkyl, C\_1-C\_4-Alkyl-C\_6-C\_8-cycloalkyl oder Tetrahydrofurfuryl oder R³ und R⁴ bedeuten zusammen eine Gruppe der Formeln -CH\_2CH\_2-, -CH\_2CH(CH\_3)-, -CH\_2CH\_2CH\_2-

**[0009]** Diese Verbindungen werden erhalten durch Umsetzung eines Aldehyds oder eines Ketons mit einer Hydroxyverbindung, insbesondere Mono- oder Polyalkoholen, unter sauren Bedingungen durch Abspalten von Wasser. Der Begriff Aldehyde schließt auch Dialdehyde mit ein, beispielsweise Glyoxal und die Dialdehyde von Weinsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure. Als Reste R¹ und R² kommen beispielsweise in Frage C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, 2-Methylcycloheptyl, 3-Butylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, Phenyl oder Benzyl.

[0010] Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Acetale, Ketale bzw. Orthoester eignen sich beispielsweise Mono- oder Polyhydroxyverbindungen mit 2 bis 20 OH-Gruppen, Alkanolamine, alkoxylierte (EO und/oder PO) Alkohole, carboxylierte, acylierte und oder etherhaltige Mono- oder Polyole mit gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkyl- bzw. Alkenylendgruppen mit 1 bzw. 2 bis 24 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, die mit O, N oder S-haltigen Gruppen, aber auch mit cyclischen oder aromatischen Gruppen substituiert sein können. Beispiele für Polyhydroxyverbindungen sind Mono-, Di- oder Trihydroxiverbindungen wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, sec-Butylalkohol, Glycerol, Trimethylolpropan, Amyl-, Octyl-, Ethylhexyl-, Decyl-, Octadecylalkohol. Geeignete cyclische Alkohole sind Tetrahydrofurfurylalkohol, Cyclohexanol, Cyclohexanol, Cyclohexanol, 2-Methylcyclohexanol, 3-Butylcyclohexanol und 3-Methylcyclohexanol. Beispiele für Etheralkohole sind C1-C10-Alkylether von Mono-, Di- oder Triethylenglykol oder Propylenglykol.

**[0011]** Besonders geeignet sind Acetale mit insgesamt 3 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 5 bis 15 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Verbindungen, hergestellt aus einem C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylaldehyd, bevorzugt Paraldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd und 1,2,3-Trihydroxypropan oder 1,1,1-Trimethylolpropan.

**[0012]** Des weiteren kommen in Frage Acetale aus Methoxyacetaldehyd und Tetrahydrofurfurylalkohol oder Mono-, Di- oder Triethylen oder -propylenglycolalkylether, sowie Methoxyacetaldehyd-di(alkoxydiethoxyethyl)acetal, Methoxyacetaldehyd-di(alkoxyethyl)acetal, Methoxyacetaldehyd-di(alkoxyethyl)acetal, Methoxyacetaldehyd-di(alkoxydiethoxyethyl)acetal.

[0013] Die Acetale, Ketale bzw. Orthoester werden durch Umsetzung von Aldehyd bzw. Keton und Alkohol in den Molverhältnissen 1 zu 1 bis 1 zu 5, in der in US 2.796.423, US 2.842.499, US 3.563.893 beschriebenen Weise erhalten, wobei die Reaktionsteilnehmer ein oder mehrere Alkohole, sowie ein oder mehrere Aldehyde bzw. Ketone sein können. Die Reaktionspartner werden in geeigneten Lösungsmitteln, beispielsweise Toluol oder anderen organischen Lösungsmitteln gelöst und bei Temperaturen im Bereich von 85 bis 130°C zur Reaktion gebracht.

**[0014]** Die erfindungsgemäßen wässrigen Flüssigkeiten enthalten die oben genannte Acetale in den Mengen von 0,05 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, sowie als zweite Komponente ein oder mehrere Tenside in den Gewichtsmengen von 0,2 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 20 Gew.-%. Es handelt sich bei diesen erfindungsgemäßen wässrigen Flüssigkeiten um Mikroemulsionen oder flüssigkristalline Phasen, die die Acetale als wasserunlösliche Flüssigkeiten enthalten. Diese Acetale verbessern die Reinigungswirkung der beanspruchten Flüssigkeiten.

Als Tenside kommen anionische, kationische, nichtionische und amphotäre grenzflächenaktive Substanzen und Kombinationen dieser Stoffe in Betracht.

<sup>55</sup> **[0015]** Als anionische Tenside seien genannt:

 $C_{10}$ - $C_{20}$ -Alkyl- und Alkylencarboxylate, Alkylethercarboxylate, Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Alkylolamid-sulfate und -sulfonate, Fettsäurealkylolamidpolyglykolethersulfate, Acylester von Isethionaten,  $\alpha$ -Sulfofettsäureester, Alkylbenzolsulfonate, Alkylphenolglykolethersulfonate, Ligninsulfonate, Sulfosuccinate, Sulfobernsteinsäurehalbester

#### EP 1 184 448 A1

und -diester, Fettalkoholetherphosphate, Eiweiß-Fettsäure-Kondensationsprodukte, Alkylmonoglyceridsulfate und -sulfonate, Alkylglyceridethersulfonate, Fettsäuremethyltauride, Fettsäuresarkosinate, Sulforicinoleate, sowie Acylglutamate, Hydroxyalkansulfonate, Olefinsulfonate. Diese Verbindungen und deren Mischungen werden in Form ihrer wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Salze benutzt, beispielsweise als Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Ammonium-, Mono-, Di- und Triethanolammonium- sowie der analogen Alkylammonium-Salze. Bevorzugt eingesetzt werden sekundäre Alkansulfonate.

[0016] Geeignete kationische Tenside sind beispielsweise quartäre Ammoniumsalze wie Di- $(C_{10}$ - $C_{24}$ -Alkyl)-dimethyl-ammonium-chlorid oder -bromid, vorzugsweise Di- $(C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkyl)-dimethyl-ammonium-chlorid oder -bromid;  $C_{10}$ - $C_{24}$ -Alkyl-dimethyl-ammonium-chlorid oder -bromid;  $C_{10}$ - $C_{24}$ -Alkyl-trimethyl-ammonium-chlorid oder -bromid, vorzugsweise Cetyl-trimethyl-ammonium-chlorid oder -bromid und  $C_{20}$ - $C_{22}$ -Alkyl-trimethyl-ammonium-chlorid oder -bromid;  $C_{10}$ - $C_{24}$ -Alkyl-dimethylbenzylammonium-chlorid oder -bromid, vorzugsweise  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkyl-dimethylbenzylammonium-chlorid oder -bromid, vorzugsweise  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkyl-dimethylbenzylammonium-chlorid;  $C_{10}$ - $C_{18}$ -Alkyl)-pyridinium-chlorid oder -bromid, vorzugsweise  $C_{12}$ - $C_{16}$ -Alkyl-pyridinium-chlorid oder -bromid, vorzugsweise  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkyl-pyridinium-chlorid oder -bromid, vorzugsweise  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkyl-pyridinium-chlorid oder -bromid oder -monoalkylsulfat;  $C_{10}$ - $C_{18}$ -Alkyl-pyridinium-chlorid;  $C_{10}$ - $C_{18}$ -Alkyl-pyridinium-chlorid;  $C_{10}$ - $C_{18}$ -Alkyl-N-ethyl-morpholinium-chlorid, -bromid oder-monoalkylsulfat;  $C_{16}$ - $C_{18}$ -Alkyl-pentaoxethyl-ammonium-chlorid;  $C_{10}$ - $C_{18}$ -Alkyl-pentaoxethyl-ammonium-

**[0017]** Als nichtionische Tenside, können eingesetzt werden: Alkylpolyethylenglykole, Alkylphenolpolyethylenglykole; Rettaminethoxylate (Alkylaminopolyethylenglykole); Fettsäureethoxylate (Acylpolyethylenglykole); Polypropylenglykolethoxylate (Pluronic®); Fettsäurealkylolamide, (Fettsäureamidpolyethylenglykole); N-Alkoxypolyhydroxyfettsäureamide, Saccharoseester; Sorbitester oder oxethylierte Sorbitester, bevorzugt Fettalkoholethoxylate auf Basis von  $C_9$ - $C_{15}$ -Fettalkoholen.

20

35

50

**[0018]** Geeignete Amphotenside sind beispielsweise: N-( $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkyl)-β-aminopropionate und N-( $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkyl)-β-iminodipropionate als Alkali- und Mono-, Di- und Trialkylammonium-Salze; N-Acylamidoalkyl-N,N-dimethyl-acetobetain, vorzugsweise N-( $C_8$ - $C_{18}$ -Acyl)amidopropyl-N,N-dimethylacetobetaine;  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkyl-dimethylsulfopropyl-betaine; Amphotenside auf Basis Imidazolin (Handelsname: Miranol®, Steinapon®), vorzugsweise das Natrium-Salz des 1-(β-Carboxy-methyloxyethyl)-1-(carboxymethyl)-2-lauryl-imidazoliniums; Aminoxide, z.B.  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkyldimethylaminoxid, Fettsäureamidoalkyl-dimethylaminoxide.

[0019] Besonders bevorzugt sind Mittel, welche anionisches und nichtionisches Tensid enthalten. Dabei sind insbesondere Kombinationen von sek. Alkansulfonaten und Fettalkoholethoxylaten auf Basis von  $C_9$ - $C_{15}$ -Fettalkoholen vorteilhaft.

[0020] Die erfindungsgemäßen homogenen einphasigen Flüssigkeiten enthalten darüber hinaus, je nach Anwendungszweck, neben den genannten Acetalen und Tensiden noch die jeweils spezifischen Hilfs- und Zusatzstoffe beispielsweise Cotenside, Emulgatoren, Lösungsmittel, Hydrotrope, wasserunlösliche Kohlenwasserstoffe, insbesondere Terpene und/oder etherische Öle, wasserunlöslichen Alkoholen, Ester, Ether, Alkohole, Ketone und Lactone, Enzyme, Verdickungsmittel, Elektrolyte, Komplexiermittel, Alkali, Säuren, Konservierungsmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Sequestriermittel, Abrasivstoffe, nichtionisch und ionisch modifizierte Soil Release Polymere, Di- oder polyvalente Metallsalze, insbesondere Magnesium- und Aluminiumsalze, Antistatikstoffe und Bleichsysteme.

**[0021]** Als Co-Tenside eignen sich kurzkettige Alkohole, Glykole, Glykolether, Pyrrolide und Glykoletherester, Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine, Aminoxide und Fettsäurealkanolamide oder Polyhydroxyamide.

[0022] Als Emulgatoren kommen in Betracht Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe; C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin; Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukten; Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und/oder gehärtetes Rizinusöl; Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat und Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen. Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerin-mono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Rizinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht.

Des weiteren können eingesetzt werden Emulgatoren, erhalten durch Umesterung von gegebenenfalls oxalkyliertem Sorbit mit Fettsäuremethylestern oder Fettsäuretriglyceriden und gegebenenfalls Oxalkylierung der durch Umesterung

mit Fettsäuremethylestern erhaltenen Reaktionsprodukten.

10

20

30

45

[0023] Prinzipiell kommen als Lösungsmittel alle ein- oder mehrwertigen Alkohole in Betracht. Bevorzugt werden Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, geradkettige und verzweigtes Butanol oder 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. Weitere geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Benzylalkohol, Ethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonobutylether, Triacetin (Glycerintriacetat) und 1-Methoxy-2-propanol.

**[0024]** Hydrotrope sind kurzkettige Alkylarylsulfonate, Triethanolamin, Harnstoff,  $C_4$ - $C_{12}$ -Alkylester, Alkylendicarbonsäuren, gegebenenfalls neutralisiert und Alkylendicarbonsäureanhydride.

[0025] Als wasserunlösliche Komponenten eignen sich Kohlenwasserstoffe, insbesondere Paraffine und Terpene, Öle, beispielsweise Pinien-, Balsam-, Zitrus-, Orangen-, Lime-, Bergamotöl, Ester, beispielsweise Phenoxyethylisobutyrate, Benzylacetate, p-tert.-butylcyclohexylacetat, Dimethylcarbinylacetate, Phenylethylacetat, Ethylmethylphenylglycinate, Benzylsalicylat, des weiteren Ether, beispielsweise Benzylethylether, Aldehyde, beispielsweise  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkyladehyde, Alkohole, beispielsweise Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol, Terpenol, Ketone, beispielsweise Methylcedrylketon, Lactone, beispielsweise gamma- $C_8$ - $C_{14}$ -Alkyllactone, Pyrrone, beispielsweise Hydroxy- $C_1$ - $C_4$ -Alkylpyrrone und Pyrrole, beispielsweise Benzopyrrole.

[0026] Als Verdickungsmittel werden bevorzugt gehärtetes Rizinusöl, Salze von langkettigen Fettsäuren, vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0.5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise Natrium-Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titan-Stearate oder die Natrium und/oder 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. eingesetzt.

**[0027]** 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.

**[0028]** Um Spuren von Schwermetallen zu binden, können die Salze von Polyphosphorsäuren, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTPMP) eingesetzt werden.

**[0029]** Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel Alkali, beispielsweise Natronlauge, Ammoniak und/oder Alkanolamine mit bis zu 9 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Ethanolamin, insbesondere Triethanolamin enthalten.

Neben dem Alkali können die Mittel Säuren, insbesondere Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Essigsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure oder Adipinsäure enthalten.

**[0030]** In einer besonderen Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Flüssigkeiten als weitere Additive alkoxylierte Dihydroxyaromatverbindungen zur Verringerung des Regen- und/oder Beschlageffektes und/oder substantielle Polymere mit hydrophilen Gruppen, wie in DE 198 59 808 beschrieben, enthalten.

**[0031]** Weitere bevorzugte Additive sind als "Soil Release Polymere" bezeichnete anionische und/oder nichtionische und/oder endgruppenverschlossen Oligoester, enthaltend Dicarbonsäureeinheiten, beispielsweise Terephthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure bzw. deren Ester, beispielsweise Oxalsäurediethylester, Bernsteinsäurediethylester, Glutarsäurediethylester oder Anhydride, beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid oder Bernsteinsäureanhydrid und Dioleinheiten (Glycol-, Alkylglycol- und/oder Polyalkylenglykoleinheiten), wie in EP 442 101, EP 241 985 und EP 253 567 beschrieben.

[0032] Als Abrasivstoffe eignen sich Silikate, Calciumcarbonat, Holzmehl und/oder Kunststoffmehl.

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

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

**[0034]** Die erfindungsgemäßen Flüssigkeiten 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.

**[0035]** 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.

[0036] Die nachfolgenden Beispiele und Anwendungen sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf

zu beschränken.

Beispiele

5 Beispiel 1: Flüssigkristalline Phase

[0037]

Hostapur SAS 60 6,75 Gew.-%
Genapol UD 030 12,15 Gew.-%
Acetal I 8,0 Gew.-%
E-Wasser ad 100 Gew.-%

Beispiel 2: Flüssigkristalline Phase

[0038]

20

25

30

35

40

45

Beispiel 3: Mikroemulsion

[0039]

Hostapur SAS 60 17,55 Gew.-%
Genapol UD 030 5,67 Gew.-%
Acetal I 8,0 Gew.-%
E-Wasser ad 100 Gew.-%

Herstellweise:

[0040] Die Komponenten werden in beliebiger Reihenfolge bei Raumtemperatur unter Rühren vermischt.

Chemische Bezeic	hnung der eingesetzten Produkte:
Hostapur SAS 60	sek. Alkansulfonat 60 %ig
Genapol UD 030	C <sub>11</sub> -Oxoalkohol + 3 EO
Acetal I	Reaktionsprodukt aus Paraldehyd und 1,1,1-Trimethylolpropan
Acetal II	Reaktionsprodukt aus Isobutyraldehyd und 1,1,1-Trimethylolpropan

### Patentansprüche

- 1. Wässrige Flüssigkeiten enthaltend ein Tensid und ein Acetal.
- 2. Wässrige Flüssigkeiten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Acetal eine Verbindung der Formel

55

enthalten, worin R¹  $C_1$ - $C_{24}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{24}$ -Alkenyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy- $C_2$ - $C_4$ -alkyl, Benzyl, Phenyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylphenyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxyphenyl,  $C_6$ - $C_8$ -Cycloalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl- $C_6$ - $C_8$ -cycloalkyl oder eine Gruppe -OR³ bzw. -OR⁴ bedeutet, oder R¹ eine Gruppe der Formel

wobei B eine direkte Bindung, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-Hydroxyalkylen oder -CH=CH- ist und R<sup>2</sup> gleichzeitig Wasserstoff bedeutet,

R<sup>2</sup> Wasserstoff bedeutet oder die gleiche Bedeutung hat wie R<sup>1</sup>,

 $\mathsf{R}^3$  und  $\mathsf{R}^4$  eine Gruppe der Formel -(AO)\_x-R bedeuten, wobei A -C\_2H\_4-, -C\_3H\_7- oder -C\_4H\_8-, x eine Zahl von 0 bis 4 und R C\_1-C\_24-, vorzugsweise C\_1-C\_4-Alkyl oder C\_2-C\_24-, vorzugsweise C\_2-C\_4-Alkenyl bedeuten oder  $\mathsf{R}^3$  und  $\mathsf{R}^4$  bedeuten Amino-C\_2-C\_4-alkyl, C\_2-C\_4-Dialkylamino-C\_2-C\_4-alkyl, -Hydroxy-C\_2-C\_6-alkyl, Benzyl, Phenyl, C\_1-C\_4-Alkylphenyl, C\_1-C\_4-Alkoxyphenyl, C\_6-C\_8-Cycloalkyl, C\_1-C\_4-Alkyl-C\_6-C\_8-cycloalkyl oder Tetrahydrofurfuryl oder  $\mathsf{R}^3$  und  $\mathsf{R}^4$  bedeuten zusammen eine Gruppe der Formeln -CH\_2CH\_2-, -CH\_2CH(CH\_3)-, -CH\_2CH\_2CH\_2-

bedeuten.

3. Wässrige Flüssigkeiten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Verbindung der Formel

enthalten, worin R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, R<sup>2</sup> Wasserstoff und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> zusammen eine Gruppe der Formeln

55

5

15

20

25

30

35

40

45

50

## EP 1 184 448 A1

bedeuten.

4. Verwendung der wässrigen Flüssigkeiten nach Anspruch 1 als Wasch- und Reinigungsmittel.



# **EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

Nummer der Anmeldung EP 01 11 9827

	Kleberre des Deler	E DOKUMENTE ments mit Angabe, soweit erforderlich,	Betrifft	KLASSIFIKATION DER
Kategorie	der maßgeblic		Anspruch	ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X			1-4	C11D3/20
X	DE 25 40 873 A (BA: 24. März 1977 (1973 * Ansprüche; Beisp	7-03-24)	1,2,4	
X	US 6 087 402 A (FOI 11. Juli 2000 (2000 * Anspruch 1 *	NSNY PIERRE ET AL) D-07-11)	1,2,4	
Х	WO 92 21743 A (EXXO 10. Dezember 1992 O * Ansprüche 1-4,11		1,2,4	
X	US 3 382 176 A (ERN 7. Mai 1968 (1968-0 * Beispiele *	1,2,4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)	
X	WO 97 34988 A (PROC 25. September 1997 * Ansprüche 1,3,5 *	(1997-09-25)	1,2,4	C11D
X	(NL)) 9. Juni 1994 * Beispiele 16,17 *	k 	1,4	
Der vo	rliegende Recherchenbericht wu Recherchenort	urde für alle Patentansprüche erstellt  Abschlußdatum der Recherche	<u> </u>	Prüfer
	MÜNCHEN	19. Dezember 200	1 Pen	tek, E
X : von Y : von ande A : tech O : nich	ATEGORIE DER GENANNTEN DOK besonderer Bedeutung allein betrach besonderer Bedeutung in Verbindung eren Veröffentlichung derselben Kate nologischer Hintergrund tschriftliche Offenbarung schenliteratur	CUMENTE T : der Erfindung zu E : älteres Patentdo nach dem Anme g mit einer D : in der Anmeldur gorie L : aus anderen Grü	grunde liegende kument, das jedo Idedatum veröffer g angeführtes Do inden angeführtes	Theorien oder Grundsätze ch erst am oder ntlicht worden ist kurnent

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 01 11 9827

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentfokumente angegeben

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.

19-12-2001

Im Recherchenbe angeführtes Patentdo		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) Patentfam		Datum der Veröffentlichun
WO 9734986	Α	25-09-1997	CA	2249588	A1	25-09-1997
	• • •		WO	9734986		25-09-1997
			AU	2432197		10-10-1997
			AU	2432297		10-10-1997
			AU	5372096		10-10-1997
			BR	9612555		20-07-1999
			BR	9708236		03-08-1999
			BR	9708576		03-08-1999
			CA	2249269		25-09-1997
			CA	2249411		25-09-1997
			CN	1218392		02-06-1999
			CN	1219196		09-06-1999
			CZ	9802997		17-03-1999
			ĊΖ	9803049		17-03-1999
			ĔΡ	0888439		07-01-1999
			ĒΡ	0888442		07-01-1999
			ĒΡ	0904048		31-03-1999
			ĴΡ	11513742		24-11-1999
			JP	11507415		29-06-1999
			ĴΡ	11507397		29-06-1999
			TR	9801878		21-12-1998
			TR	9801879		21-12-1998
			WO	9734989		25-09-1997
			WO	9734578		25-09-1997
			ÜS	6239087		29-05-2001
DE 2540873	A	24-03-1977	DE	2540873	A1	24-03-1977
US 6087402	Α	11-07-2000	US	5906992	A	25-05-1999
			US	5990157	Α	23-11-1999
			AU	729438	B2	01-02-2001
			AU	5451798	Α	10-06-1998
			EP	0944306	A1	29-09-1999
			WO	9821955	A1	28-05-1998
			US	6080792	Α	27-06-2000
WO 9221743	A	10-12-1992	WO	9221743	A1	10-12-1992
US 3382176	Α	07-05-1968	AU	287662	Α	CHANGE BERTH LURIS COURT CANNEL TRACE COURT REPORT RAPID SECUL LURIS (FALSE ANNAL)
			BE	658112	Α	12-07-1965
			BE	690212	Α	25-05-1967
			СН	488008		31-03-1970
			DE	1467618		16-01-1969
			DE	1225800		
			FR	1434981		15-04-1966
			FR	91191	E	19-08-1968

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

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

EP 01 11 9827

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.

19-12-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
US	3382176	A		GB	1030182 A	18-05-1966
				GB	1094949 A	13-12-1967
				NL.	6414130 A	12-07-1965
				NL.	6615208 A	29-05-1967
				SE	329683 B	19-10-1970
WO	9734988	A	25-09-1997	CA	2249447 A1	25-09-1997
				EP	0888440 A1	07-01-1999
				JP	11507097 T	22-06-1999
				US	6194362 B1	27-02-2001
				WO	9734988 A1	25-09-1997
WO	9412489	Α	09-06-1994	US	5389279 A	14-02-1995
				AU	682835 B2	23-10-1997
				AU	5562394 A	22-06-1994
				BR	9307517 A	24-08-1999
				DE	69308883 D1	17-04-1997
				DE	69308883 T2	24-07-1997
				WO	9412489 A1	09-06-1994
				EP	0670834 A1	13-09-1995
				ES	2100664 T3	16-06-1997
				JP	2848706 B2	20-01-1999
				JP	8503476 T	16-04-1996
			CA	2086227 A1	01-07-1993	
				DE	69213912 D1	24-10-1996
				DE	69213912 T2	06-02-1997
				DE	69218382 D1	24-04-1997
			DE	69218382 T2	26-06-1997	
			EP	0550278 A1	07-07-1993	
				EP	0550281 A2	07-07-1993
				ES	2093219 T3	16-12-1996
				ES	2099227 T3	16-05-1997
				ZA	9308669 A	19-05-1995

EPO FORM P0461

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