

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 188 818 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

20.03.2002 Patentblatt 2002/12

(51) Int Cl.7: **C11D 11/00, C11D 1/66**

(21) Anmeldenummer: **01121508.4**

(22) Anmeldetag: **08.09.2001**

(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: **19.09.2000 DE 10046250**

(71) Anmelder: **Cognis Deutschland GmbH
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:

- **Eskuchen, Rainer, Dr.
40764 Langenfeld (DE)**
- **Kischkel, Ditmar
40789 Monheim (DE)**
- **Leinemann, Werner, Dr.
40878 Ratingen (DE)**
- **Weuthen, Manfred, Dr.
40764 Langenfeld (DE)**
- **Köhler, Michael, Dr.
40822 Mettmann (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von hellfarbigen Alkyl- und/oder
Alkenyloligoglycosidmischungen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hellfarbigen Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Mischungen und deren Verwendung in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.

EP 1 188 818 A1

BeschreibungGebiet der Erfindung

- 5 **[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hellfarbigen Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Mischungen und deren Verwendung in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.

Stand der Technik

- 10 **[0002]** Alkyloligoglucoside stellen wichtige Tenside dar, da sie als nichtionische Verbindungen mit einer Vielzahl von weiteren Inhaltsstoffen kompatibel sind, jedoch ein Schaum- und Reinigungsvermögen zeigen, welches viel mehr dem anionischen Tensiden gleicht. Aufgrund ihrer guten Abbaubarkeit und Hautverträglichkeit finden sie Einsatz in der Kosmetik und in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.

- 15 Zu ihrer Herstellung geht man von Glucose und verzweigten, unverzweigten, sowie gesättigten und ungesättigten Alkoholen aus, die in Gegenwart saurer Katalysatoren acetalisiert werden. Zur Verlagerung des Reaktionsgleichgewichtes wird der Alkohol in der Regel in erheblichem Überschuß eingesetzt. Es werden so Reaktionsgemische mit 20 bis 50% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside und 50 bis 80% Alkohol erhalten, was zur Folge hat, dass die resultierenden Glucoside anschließend mit hohem technischen Aufwand von nicht umgesetztem Alkohol befreit werden müssen, ehe sie dann mit Wasserangepasst und gebleicht werden.

- 20 **[0003]** Eine Bleiche der Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid ist in der Regel nötig, da sich beim Abdestillieren des Alkohols dunkle Zersetzungsprodukte bilden. Bisher ist der Bleichvorgang nur unter großem technischen Aufwand möglich.

- Gegenstand der europäischen Anmeldung **EP 0 799 884 A2** (Unilever) sind flüssige Tensidmischungen aus Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside und ethoxylierten, nichtionischen Tensiden im Gewichtsverhältnis 35:65 und 65:35 und 2 bis 25 % Wasser und ein Verfahren zur Herstellung der Tensidmischungen. In dem Verfahren wird als Bleichmittel eine 30%ige wässrige Wasserstoffperoxidlösung bei Temperaturen von 80 bis 100 °C eingesetzt. Der Gehalt an Wasser soll vor der Bleiche nicht größer als 8 % sein, da noch Wasser durch den Bleichschritt eingebracht wird. Im Rahmen dieses Verfahrens muß beim Bleichvorgang Wasser zugesetzt und entsprechend wieder entfernt werden. Die Tensidmischungen aus Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden und ethoxylierten, nichtionischen Tensiden enthalten mindestens 3,8 % Wasser. Im Gegensatz dazu werden die erfindungsgemäßen Tensidmischungen nahezu wasserfrei, d.h. mit Wassergehalten von weniger als 2 Gew.% hergestellt.

- 25 **[0004]** Aus der deutschen Patentschrift **DE 19543990** (Henkel) sind flüssige, wasserfreie Vorprodukte für die Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln bekannt, die aus Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside und Alkylpolyglycoether im Gewichtsverhältnis 10:90 und 90:10 bestehen. Es werden bei 40°C fließfähige Mischungen beschrieben, die sich bei Granulierverfahren zur Herstellung von Waschmitteln einsetzen lassen.

- 30 **[0005]** In der nicht vorveröffentlichten deutschen Anmeldung **DE 10019405** (Cognis) sind wasserfreie Waschmittelgranulate beschrieben, die technische Mischungen von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside und maximal 30 Gew. % Fettalkohol enthalten. Diese Tensidmischungen können zusammen mit Waschmittelzusatzstoffen vermischt oder extrudiert werden.

- 35 **[0006]** Der Erfindung liegt die **Aufgabe** zugrunde ein Verfahren zur Herstellung hellfarbige Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Mischungen zu entwickeln, das die genannten Nachteile vermeidet, insbesondere Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Mischungen mit niedrigem Wassergehalt herzustellen.

- 40 **[0007]** Dies wurde **gelöst**, durch den erfindungsgemäßen Gehalt an rheologiemodifizierenden Mitteln, insbesondere durch Alkohol. Dadurch ergeben sich günstige rheologische Eigenschaften der Tensidmischungen und diese sind damit einer direkten Bleiche, ohne großen technischen Aufwand zugänglich, d.h. zum Bleichen müssen keine wässrigen Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Pasten durch Zusatz von Wasser hergestellt werden. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich hellfarbige, hochkonzentrierte Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-haltige Tensidmischungen herzustellen, die sowohl durch ihr Herstellverfahren also auch bei Transport ökonomisch begünstigt sind und dadurch Energie und Kosten sparen.

50

Beschreibung der Erfindung

- [0008]** Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung hellfarbiger Tensidmischungen, wobei die Mischungen mindestens Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside, rheologiemodifizierende Mittel und weniger als 2 Gew. % Wasser enthalten. Bevorzugt sind dabei solche Mischungen, die bei Temperaturen von 85 bis 130 °C, insbesondere bei 90 bis 120°C auf Viskositäten von 10 bis 1000, vorzugsweise 50 bis 500 mPas eingestellt, und anschließend gebleicht werden.

- [0009]** Die Herstellung der Mischung ist **ohne Zusatz von Wasser** möglich, d.h. es wird kein Wasser zugesetzt um

bleichbare, pumpfähige und einfach zu verarbeitende Mischung mit günstigen rheologischen Eigenschaften zu erhalten. Besonders bevorzugt sind Mischungen, die weniger als 2 Gew.%, vorzugsweise maximal 1,5 Gew.%, insbesondere maximal 0,5 Gew.% Wasser - bezogen auf Aktivsubstanz Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside - enthalten. Dieses Wasser wird vor allem über die eingesetzten Bleichmittel und Mittel zur pH-Wert-Einstellung eingebracht.

Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, dass der erfindungsgemäße Gehalt an Alkohol die rheologischen Eigenschaften der Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside verbessert. Ohne an eine Lehre gebunden zu sein, ermöglicht der erfindungsgemäße Fettalkoholgehalt erst den Bleichvorgang.

Unter dem Begriff hellfarbig sind Farbzahlen nach Klett < 60, vorzugsweise < 40, insbesondere < 30 zu verstehen gemessen in einer 1%igen Lösung der erfindungsgemäßen Mischung in iso-Propylalkohol.

[0010] In einer weiteren Ausführungsform ist ein Verfahren zur Herstellung von hellfarbigen Tensidmischungen bevorzugt, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die daraus hervorgehenden Mischungen maximal 1,5 Gew.% Wasser enthalten.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside

[0011] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside eingesetzt, die der Formel (I) folgen,



in der R^1 für einen verzweigten und unverzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie werden vorzugsweise durch Reaktion von Glucose bzw. Dextrose-Monohydrat und Fettalkohol in Gegenwart von Katalysatoren hergestellt.

Dabei können sie nach einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften **EP A1 0301298**, **WO 90/03977** und auf **"Alkyl Polyglycosides, Technology, Properties and Applications"** (K. Hill, VCH 1997) verwiesen.

[0012] Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d.h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

[0013] Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich von **primären Alkoholen** mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge **C₈-C₁₀** (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C₈-C₁₈-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C₁₂-Alkohol verunreinigt sein können, sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer **C₉₋₁₁-Oxoalkohole** (DP = 1 bis 3) oder deren Mischungen. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich ferner auch von **primären Alkoholen mit 12 bis 22**, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ableiten sowie von C₁₂₋₁₅-Oxoalkoholen oder der Mischungen. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

[0014] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Tensidmischungen können aliphatische, verzweigte und unverzweigte, gesättigte und ungesättigte Alkohole mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 2 bis 31 eingesetzt werden oder deren Mischungen. Besonders bevorzugt sind verzweigte Alkohole mit 11 bis 22 Kohlenstoffatomen und einem niedrigen Siede- und Erstarrungspunkt.

[0015] Bevorzugt werden **Fettalkohol der Formel R²OH (II)** eingesetzt, wobei R^1 mit R^2 gleichgesetzt werden kann. Diese Fettalkohole dienen in der Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Mischung als rheologie-modifizierendes Mittel.

[0016] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen, hellfarbigen Tensidmischungen bevorzugt, bei dem 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 25 und insbesondere 10 bis 15 Gew.

% eines rheologiemodifizierenden Mittels enthalten sind. Die Angaben zum Gewichtsverhältnis beziehen sich auf den Aktivsubstanzgehalt an Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid.

[0017] Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens werden bevorzugt die technischen Synthesegemische, enthaltend Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside und Alkohol hergestellt, die durch die Reaktionsführung noch freien Alkohol, vorzugsweise Fettalkohole der Formel (II) von 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 25, insbesondere 10 bis 15 Gew.% - bezogen auf Aktivsubstanz Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid - enthalten. Es ist aber auch möglich die erfindungsgemäßen Tensidmischungen durch Vermischen von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen der Formel (II), herzustellen.

Die erfindungsgemäßen Tensidmischungen können auch durch Vermischen mit einem anderen als den zur Synthese eingesetzten Alkohol hergestellt werden. Bevorzugt wird so verfahren, wenn der Synthesealkohol einen intensiven Eigengeruch aufweist. In diesem Fall wird der Synthesealkohol destillativ entfernt und durch einen geruchsamen Alkohol ersetzt.

[0018] Als rheologiemodifizierende Mittel werden Verbindungen eingesetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkoholen, alkoxylierten Alkanolen und Alkylenoxiden.

Alkohole

[0019] Es werden gesättigte und ungesättigte, lineare und verzweigte Alkohole zur Senkung der Viskosität eingesetzt. Vorzugsweise können primäre, sekundäre und tertiäre, aber auch ein- und zweiwertige Alkohole eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Ethanol, n-Butanol, iso-Propanol und Glycole auf Ethylen-, Propylen- und Butylen-Basis. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Ethanol und Propylenglycol.

[0020] Weiterhin bevorzugt sind **Fettalkohole der Formel (II)**, die entweder verfahrensbedingt schon in der Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Mischung (siehe Abreicherung) enthalten sind oder nachträglich den Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden zugemischt werden.

Fettalkohole

[0021] Es werden Fettalkohole der Formel (II) bevorzugt als rheologiemodifizierendes Mittel eingesetzt. Unter Fettalkoholen sind primäre Alkohole der Formel (II) zu verstehen,



in der R^2 für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol. Besonders bevorzugt sind lineare Fettalkohole mit 12 bis 16 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen.

[0022] Der Alkenylrest R^2 kann sich von primären ungesättigten Alkoholen ableiten. Typische Beispiele ungesättigter Alkohole sind Undecen-1-ol, Lauroleinalkohol, Myristoleinalkohol, Palmitoleinalkohol, Petroselaidinalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Ricinolalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Gadoleylalkohol, Arachidonalkohol, Erucaalkohol, Brassidylalkohol, Palmoleylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, sowie deren Mischungen und Gemischen aus ungesättigten und gesättigten Fettalkoholen, die durch die in der **EP 0724 555 B1** beschriebenen Verfahren erhalten wurden.

[0023] Weiterhin bevorzugt sind Mischungen aus **gesättigten und ungesättigten** Fettalkoholen auf pflanzlicher Basis, die im Wesentlichen, d.h. mindestens zu 10 Gew.-% ungesättigt sind, und Jodzahlen von 20 bis 130, vorzugsweise 20 bis 110, insbesondere 20 bis 85 und einen Konjugengehalt kleiner 4,5 Gew.-%, vorzugsweise 6 Gew.-% aufweisen.

Guerbetalkohole

[0024] Außerdem bevorzugt sind Guerbetalkohole, die in 2-Stellung mit einer Alkylgruppe verzweigt sind und übli-

cherweise durch basenkatalysierte Kondensation von Fettalkoholen hergestellt werden. Eine Übersicht zu dem Thema ist von A. J. O'Lennick und R. E. Bilbo in **Soap Cosm.Chem.Spec. April, 52 (1987)** erschienen. Bevorzugte Guerbetalkohole leiten sich von Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen ab, wie z.B. 2-Ethylhexanol, 2-Butyloctanol, 2-Hexyldecanol und/oder 2-Octyldodecanol. Insbesondere bevorzugt sind Guerbetalkohole, die auf Basis von C₆-C₁₂-Fettalkoholmischungen hergestellt werden, enthaltend Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexanol, Caprinalkohol und/oder Laurylalkohol. Ein typischer Fettalkoholschnitt, der als Ausgangsstoff für die bevorzugten Guerbetalkohole in Frage kommt, enthält weniger als 5 Gew.-% C₆, 50 bis 60 Gew.-% C₈, 35 bis 45 Gew.-% C₁₀ und weniger als 2 Gew.-% C₁₂. Guerbetalkohole dieser Art sind in der Deutschen Patentschrift **DE 4341794 C1** (Henkel) näher beschrieben, deren Lehre ausdrücklich miteinbezogen wird.

Oxo-Alkohole

[0025] Weiterhin bevorzugt sind verzweigte Fettalkohole, die sogenannten Oxo-Alkohole, mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen die meist 1 bis 4 Methyl- bzw. Ethylgruppen als Verzweigungen tragen und nach dem Oxoprozeß hergestellt werden.

Abreicherung

[0026] Bisher wurden niedrige Fettalkoholgehalte in den Alkyl- und/oder Alkenyloglycosid-Mischungen angestrebt. Um dies zu erreichen, muß mit hohem Energieeinsatz verdampft werden, das aus ökonomischen Gründen negativ für das Verfahren zu bewerten ist. Des weiteren muß man berücksichtigen, dass die Glykoside temperaturempfindlich sind, also eine schonende und damit technisch aufwendige Abtrennung erforderlich wäre. Somit zeigen höhere Fettalkoholgehalte einen ökonomischen Vorteil.

Die Abreicherung auf den erfindungsgemäßen Gehalt an Alkoholen ist aus technischer Sicht unter Berücksichtigung der bekannt geringen Temperaturbelastbarkeit von Zuckertensiden (Gefahr der Karamelisierung) durchzuführen. Dazu kommen alle Verdampfertypen in Betracht, die diesem Umstand Rechnung tragen, vorzugsweise jedoch Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer oder Kurzwegverdampfer sowie - falls erforderlich - beliebige Kombinationen dieser Bauteile. Die Abreicherung kann dann in an sich bekannter Weise beispielsweise bei Temperaturen im Bereich von 110 bis 220 °C und verminderten Drücken von 0,1 bis 10 mbar erfolgen.

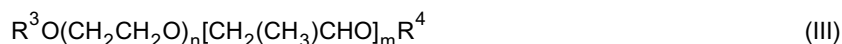
[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Tensidmischungen mit alkoxylierten Alkanolen versetzt.

Alkoxylierte Alkanole

[0028] Bevorzugt ist der Einsatz von alkoxylierten Alkanolen der Formel (III) als rheologiemodifizierendes Mittel. Typische Beispiele hierfür sind Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykolether der Formel (III) bzw. Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether der Formel (IV).

Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykolether

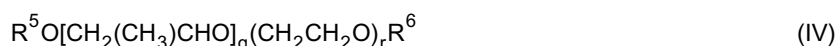
[0029] In einer bevorzugten Ausführungsform werden als rheologiemodifizierendes Mittel Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykolether der Formel (III), die gegebenenfalls endgruppenverschlossen sind,



eingesetzt, in der R³ für einen Alkyl- und/oder Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, R⁴ für H oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, n für eine Zahl von 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 30, insbesondere 1 bis 15, und m für 0 oder eine Zahl von 1 bis 10 steht.

Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether

[0030] Ebenso bevorzugt werden Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether der Formel (IV), die gegebenenfalls endgruppenverschlossen sind,



in der R^5 für einen Alkyl- und/oder Alkylenrest mit 8 bis 22 C-Atomen, R^6 für H oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, q für eine Zahl von 1 bis 5 und r für eine Zahl von 0 bis 15 steht, als Rheologiemodifizierendes Mittel eingesetzt.

[0031] Einer bevorzugten Ausführungsform entsprechend werden im erfindungsgemäßen Verfahren Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykoether der Formel (III), in der R^3 für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, n für eine Zahl von 1 bis 10, und m für 0 und R^4 für Wasserstoff steht. Es handelt sich hierbei um Anlagerungsprodukte von 1 bis 10 Mol Ethylenoxid an monofunktionelle Alkohole. Als Alkohole sind die oben beschriebenen Alkohole wie Fettalkohole, Oxoalkohole und Guerbetalkohole geeignet.

[0032] Auch geeignet sind von solchen Alkoholethoxylaten solche, die eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

Weitere geeignete Vertreter von nichtendgruppenverschlossenen Vertretern sind solche der Formel (III), in der R^3 für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, n für eine Zahl von 2 bis 7, m für eine Zahl von 3 bis 7 und R^4 für Wasserstoff steht. Es handelt sich hierbei um Anlagerungsprodukte von zunächst mit 2 bis 7 Mol Ethylenoxid und dann mit 3 bis 7 Mol Propylenoxid alkoxylierten monofunktionellen Alkohole der schon beschriebenen Art.

Alkylenoxide

[0033] Weiterhin bevorzugt sind Alkylenoxide als Rheologie-modifizierendes Mittel. Vorzugsweise werden Polyglycoether und Polyglycole auf Ethylen-, Propylen- und Butylen-Basis. Besonders bevorzugt sind 1,2-Propylenglycol und 1,3-Propandiol, sowie deren Ethyl- und Butylether.

Bleichmittel

[0034] In einer weiteren Ausführungsform werden im erfindungsgemäßen Verfahren Bleichmittel, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, insbesondere in Form einer 30 bis 35 %ige wässrige Lösung, eingesetzt. Außerdem bevorzugt ist das Bleichen mit organischen Persäuren, wie z.B. Dodecandipersäure. Weiterhin kann mit Chlobleichlauge gebleicht werden.

pH-Wert

[0035] In einer weiteren Ausführungsform wird durch Zusatz von Alkali, vorzugsweise Natronlauge der pH-Wert während des Bleichvorganges vorzugsweise auf Werte zwischen 6 und 12, insbesondere 7 bis 10 eingestellt. Zur indirekten Bestimmung des pH-Wertes wird eine Probe gezogen. Der pH-Wert wird dann in einer 20 %igen Lösung der erfindungsgemäßen Tensidmischung in 15%igem iso-Propanol bestimmt.

[0036] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Mittel, enthaltend Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside, rheologiemodifizierende Mittel und maximal 1,5, vorzugsweise 1,0 und insbesondere 0,5 Gew.% Wasser.

In einer weiteren Ausführungsform ist bevorzugt, dass die Mittel 6 bis 30 Gew.% Alkohole, vorzugsweise bevorzugt Fettalkohol (bezogen auf Aktivsubstanz Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid) enthalten. Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Mittel Bleichmittel enthalten, die entweder verfahrensbedingt oder separat zugesetzt werden können.

Bevorzugt sind außerdem Mittel, die Viskositäten von 10 bis 1000 mPas bei Temperaturen von 85 bis 130, vorzugsweise 90 bis 120°C aufweisen.

[0037] Weiter sind Mischungen Gegenstand der Anmeldung, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 25, insbesondere 10 bis 15 Gew.% Fettalkohol (bezogen auf Aktivsubstanz Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid) enthalten, eine Viskosität von 10 bis 1000, vorzugsweise 50 bis 500 mPas und eine Farbzahl <60, vorzugsweise <40, insbesondere <30 nach Klett, gemessen in einer 1%igen Lösung der erfindungsgemäßen Mischung in iso-Propylalkohol, aufweisen.

Gewerbliche Anwendung

[0038] Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden hochkonzentrierte, wasserfreie, hellfarbige Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Mischungen erhalten, die sich problemlos und kostengünstig bevorzugt in Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel einarbeiten lassen, beispielsweise durch das Aufbringen auf einen festen Waschmittelinhaltsstoff. Dies kann durch Sprühtrocknung erfolgen aber auch in einem Mischer oder einer Wirbelschicht, wobei gleichzeitig getrocknet und granuliert wird. Ausdrücklich wird dabei auf die noch nicht veröffentlichte deutsche Anmeldung **DE 10019405** verwiesen, deren Lehre, insbesondere die der Seiten 5 bis 22 hier mit einbezogen werden soll.

Ein weiterer Gegenstand der Anmeldung ist also die Verwendung der erfindungsgemäßen Tensidmischungen in Wasch-, Spül-, Format- und Reinigungsmitteln. Bevorzugt lassen sich flüssige und gelförmige Wasch-, Spül- und Rei-

nigungsmittel formulieren. Aufarbeitungsbedingt können die Tensidmischungen noch Bleichmittel enthalten, die dann in wasserfreien Rezepturen ein stabiles Bleichsystem darstellen, das beim späteren Wasch- bzw. Reinigungsvorgang seine Bleichwirkung entfaltet. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist jedoch selbstverständlich möglich, bleichmittelfreie Tensidmischungen herzustellen.

Weiterhin ergibt sich als großer Vorteil der erfindungsgemäßen Tensidmischungen, dass diese wasserfrei, d.h. mit einem Wassergehalt von weniger als 2 Gew.%, zu Fertigprodukten konfektioniert werden können. In diese Produkte ist aufgrund der Wasserfreiheit auch im Neutralbereich eine Stabilisierung zur Verhinderung der Verkeimung nicht nötig. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Tensidmischungen enthaltend Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside und Fettalkohol ist, dass diese weniger wasseranziehend als reine Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside sind. Deshalb zeigen diese Mischungen z.B. in Form von Granulaten bei Lagerung eine geringere Verklumpungsneigung.

Beispiele

[0039] Die folgende Tabelle beschreibt Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Mischungen mit verschiedenen Fettalkoholgehalten. Die erfindungsgemäßen Beispiele E1 bis E3 sind den Vergleichsbeispielen V1 bis V2 gegenübergestellt.

[0040] Eingesetzt werden:

C12-C14-Alkylpolyglucosid, DP-Grad = 1,43

C12-C14-Alkohol: linearer C12-14-Fettalkohol

1 % Wasserstoffperoxid (35%) bezogen auf Alkylpolyglucosid-Aktivsubstanz

		E1	E2	E3	V1	V2
C12-C14-Alkohol	[%]	8,6	12,5	24,2	3	3
Bleichtemperatur	[°C]	120	110	105	130	148
Viskosität	[mPas]	600	350	60	1500	600
Farbe	[Klett]	55	23	12	110*	°
%: Gewichtsprozent bezogen auf Aktivsubstanz Alkylpolyglucosid Farbe: 1 % APG/Fettalkohol in Isopropanol, filtriert und mit dem Farbmessgerät Lico 200 (Fa. Lange) in einer 11 mm Rundküvette vermessen. Viskosität: Rotationsviskosimeter Rheomat 115 nach DIN 145 °: Bleiche nicht mehr möglich, da das Bleichmittel zersetzt wird. *: Bleichmittel ist aufgrund der hohen Viskosität nicht einzumischen.						

[0041] Der Tabelle ist zu entnehmen, dass die Viskosität der erfindungsgemäßen Tensidmischungen mit steigendem Fettalkoholgehalt abnimmt und die Bleichtemperatur entsprechend niedriger sein kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung hellfarbiger Tensidmischungen, wobei die Mischungen, die mindestens

a. Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside,

b. rheologiomodifizierende Mittel und

c. **weniger als** 2 Gew.% Wasser enthalten,

bei Temperaturen von 85 bis 130°C auf Viskositäten von 10 bis 1000 mPas eingestellt, und anschließend bei diesen Temperaturen gebleicht werden.

2. Verfahren zur Herstellung hellfarbiger Tensidmischungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die daraus hervorgehenden Mischungen maximal 1,5 Gew.% Wasser enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside der Formel (I)** eingesetzt werden,



wobei R¹ für einen verzweigten und unverzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Tensidmischungen 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 25 und insbesondere 10 bis 15 Gew.% - bezogen auf Aktivsubstanz Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid - eines **rheologiemoifizierenden Mittels** enthalten.

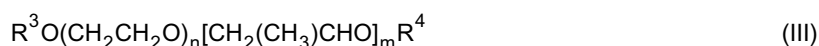
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die **rheologiemoifizierenden Mittel** ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkoholen, insbesondere Fettalkoholen, alkoxylierten Alkanolen und Alkylenoxiden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** als rheologie-modifizierendes Mittel **Fettalkohole** der Formel (II) enthalten sind,



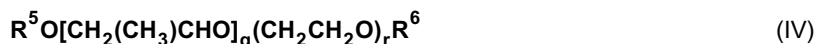
wobei R² für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen oder für R¹ steht.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** als rheologie-modifizierendes Mittel **Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykolether** der Formel (III),



wobei R³ für einen Alkyl- und/oder Alkylenrest mit 8 bis 22 C-Atomen, R⁴ für H oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, n für eine Zahl von 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 30, insbesondere 1 bis 15, und m für 0 oder eine Zahl von 1 bis 10 steht, eingesetzt werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** als rheologie-modifizierendes Mittel **Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether** der Formel (IV),



wobei R⁵ für einen Alkyl- und/oder Alkylenrest mit 8 bis 22 C-Atomen, R⁶ für H oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, q für eine Zahl von 1 bis 5 und r für eine Zahl von 0 bis 15 steht, eingesetzt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** als rheologie-modifizierendes Mittel Alkylenoxide wie Polyglycolether und Polyglycole eingesetzt werden

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bleiche mit Wasserstoffperoxid, Chlorbleichlaugen oder organischen Persäuren durchgeführt wird.

11. Mittel enthaltend, Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside, rheologiemoifizierende Mittel und maximal 1,5, vorzugsweise 1,0 und insbesondere 0,5 Gew.% Wasser.

12. Mittel nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 6 bis 30 Gew.% Fettalkohol - bezogen auf Aktivsubstanz Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid - enthalten.

13. Mittel nach Anspruch 11 und/oder 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Bleichmittel enthalten.

14. Mittel nach einem der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Viskositäten von 10 bis 1000 mPas bei Temperaturen von 85 bis 130°C aufweisen.

15. Verwendung der Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14 in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 12 1508

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,Y	EP 0 799 884 A (UNILEVER PLC; UNILEVER NV (NL)) 8. Oktober 1997 (1997-10-08) * Seite 2, Zeile 37 - Zeile 38 * * Seite 4, Zeile 1 - Zeile 52; Anspruch 10; Beispiel 2 *	1-5, 7-11, 13-15	C11D11/00 C11D1/66
D,Y	DE 195 43 990 A (HENKEL KGAA) 28. Mai 1997 (1997-05-28) * Seite 3, Zeile 56 - Zeile 65; Ansprüche 1,2; Beispiel 4 *	1-5, 7-11, 13-15	
A	WO 00 50560 A (COGNIS CORP) 31. August 2000 (2000-08-31) * Beispiele 1,2 *	11,14,15	
A	WO 94 28006 A (HENKEL KGAA) 8. Dezember 1994 (1994-12-08) * Seite 9, Absatz 1 - Absatz 3; Tabelle 1 *	1,3-6, 11,12,15	
A	WO 97 10324 A (HENKEL KGAA) 20. März 1997 (1997-03-20) * Seite 6, Absatz 4; Anspruch 1; Beispiel 1; Tabelle 1 *	1-3,11, 15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 14. Januar 2002	Prüfer Saunders, T
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

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

EP 01 12 1508

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.

14-01-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0799884	A	08-10-1997	CA	2200817 A1	02-10-1997
			EP	0799884 A2	08-10-1997
			US	6235703 B1	22-05-2001
DE 19543990	A	28-05-1997	DE	19543990 A1	28-05-1997
			WO	9720018 A1	05-06-1997
			EP	0876454 A1	11-11-1998
			US	5866530 A	02-02-1999
WO 0050560	A	31-08-2000	AU	3238600 A	14-09-2000
			WO	0050560 A1	31-08-2000
WO 9428006	A	08-12-1994	DE	4317089 A1	24-11-1994
			DE	59403739 D1	18-09-1997
			WO	9428006 A1	08-12-1994
			EP	0699206 A1	06-03-1996
			ES	2105719 T3	16-10-1997
			JP	8510169 T	29-10-1996
			US	5631357 A	20-05-1997
WO 9710324	A	20-03-1997	DE	19534371 C1	20-02-1997
			AT	199739 T	15-03-2001
			AU	705908 B2	03-06-1999
			AU	6987496 A	01-04-1997
			CA	2232133 A1	20-03-1997
			CN	1196083 A	14-10-1998
			DE	59606601 D1	19-04-2001
			DK	863979 T3	16-07-2001
			WO	9710324 A1	20-03-1997
			EP	0863979 A1	16-09-1998
			ES	2156291 T3	16-06-2001
			JP	11512464 T	26-10-1999
			NO	980140 A	13-01-1998
			NZ	318397 A	28-05-1999
			PL	324862 A1	22-06-1998
			PT	863979 T	31-07-2001

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