



(11) **EP 1 400 583 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
03.01.2007 Patentblatt 2007/01

(51) Int Cl.:
C11D 3/37 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **03018755.3**

(22) Anmeldetag: **27.08.2003**

(54) **Flüssige Wasch- und Reinigungsmittel mit Konsistenz-gebenden Polymeren**

Liquid washing and cleaning agents with viscosity modifying polymers

Compositions de lavage et nettoyage avec polymères pour modification de la viscosité

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI

(30) Priorität: **19.09.2002 DE 10243661**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.03.2004 Patentblatt 2004/13

(73) Patentinhaber: **Clariant Produkte (Deutschland)
GmbH
65929 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:
• **Morschhaeuser, Roman, Dr.
55122 Mainz (DE)**
• **Loeffler, Matthias, Dr.
65527 Niedernhausen (DE)**

- **Kayser, Christoph, Dr.
55127 Mainz (DE)**
- **Himmrich, Johannes, Dr.
65817 Eppstein (DE)**
- **Tardi, Aranka
63543 Neuberg (DE)**
- **Lo Vasco, Sebastiano
61169 Friedberg (DE)**
- **Mueller, Carsten
60486 Frankfurt (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-02/43689 WO-A-02/44225
WO-A-02/44229 WO-A-02/44230
WO-A-02/44268 WO-A-02/44270
WO-A-02/44271

EP 1 400 583 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel, enthaltend hydrophob modifizierte Copolymere auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure. Die fertigen Formulierungen zeichnen sich durch ein günstiges rheologisches Verhalten, sowie durch eine gute Kompatibilität mit anderen Komponenten aus. Sie weisen eine hohe Lagerstabilität, insbesondere hohe Stabilität hydrolyseempfindlicher Komponenten, beispielsweise Oxidationsmittel in den Formulierungen, bevorzugt in sauren Formulierungen auf und sind UV stabil.

[0002] An moderne flüssige Wasch- Reinigungs- und Desinfektionsmittel werden hohe Ansprüche gestellt, die eng mit der Rheologie der Produkte verknüpft sind: Sie müssen neben einem guten und raschen Reinigungsvermögen gegenüber Schmutz und Fett bzw. Desinfektionsvermögen anwendungsfreundlich, sicher, sehr gut hautverträglich, aber auch umweltverträglich sein. Zur Verbesserung der Handhabung für den Verbraucher und des Erscheinungsbildes kommen zunehmend flüssige Produkte mit höheren Viskositäten in den Handel, so dass Verdickern und Gelbildnern eine tragende Rolle zukommt.

[0003] Als Konsistenzgeber werden bisher fast ausschließlich synthetische oder teilsynthetische Polymere auf Basis von vernetzten Polyacrylsäuren (Carbomere, Carbopole), teilhydrolysierten Polyacrylamide, Celluloseethern, Xanthan oder Guar-Gum verwandt. Dabei tritt immer das Problem der Intoleranz gegenüber niedrigen pH-Werten auf, was die Anwendungsmöglichkeiten vieler Technologien auf den Neutral- bzw. schwach sauren Bereich einschränkt.

[0004] Aufgabe vorliegender Erfindung war es demzufolge, einen Verdicker für Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen zu finden, der auch im sauren Milieu unter pH 5 seine Wirksamkeit nicht verliert.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass dieser gravierende Nachteil durch den Einsatz von hydrophob modifizierten Copolymeren auf Basis von Acryloyldimethyltaurat, deren Herstellung in EP-A-1 069 142 und US 6 645 476 beschrieben ist, beseitigt werden kann.

[0005] WO 0 244 230, WO 0 244 270 und WO 0 244 271 offenbaren Zusammensetzungen mit Acryloyldimethyltaurinsäure.

[0006] Es ist gelungen mit Hilfe dieser polymeren Strukturen Formulierungen zum Waschen, Reinigen und Desinfizieren auf Viskositäten größer 100 cP einzustellen. In besonderen Ausführungsformen handelt es sich um Formulierungen mit saurem Charakter (pH < 5). Aufgrund des sauren Milieus gelingt es zudem pH-empfindliche Oxidationsmittel wie beispielsweise Wasserstoffperoxid dauerhaft zu stabilisieren und dadurch neuen Anwendungen im Reinigungs- und Hygienebereich zugänglich zu machen. Erfreulicherweise zeichnen sich diese Formulierungen zusätzlich durch eine hohe UV-Stabilität aus. Dies ermöglicht die Verwendung von transparenten Verpackungsmaterialien, die derzeit auf dem Markt sehr gefragt sind.

[0007] Gegenstand der Erfindung sind flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel mit einem pH Wert von unterhalb 5, enthaltend amphiphile Copolymere, die Struktureinheiten umfassen, welche abgeleitet sind aus

a) Acryloyldimethyltaurinsäure in freier, teil- oder vollneutralisierter Form mit ein- oder zweiwertigen anorganischen oder organischen Kationen, und

b) mindestens einem hydrophoben Comonomer auf Basis von ethylenisch ungesättigten Polyalkylenalkoxylaten, und gegebenenfalls

c) weiteren, von a) und b) verschiedene, mindestens einfach vinylic ungesättigten Comonomeren.

[0008] Comonomere mit mehr als eine polymerisationsfähige Einheit führen zur Vernetzung der erfindungsgemäßen Strukturen.

[0009] Die erfindungsgemäßen Copolymere besitzen bevorzugt ein Molekulargewicht M_w von 10^3 g/mol bis 10^9 g/mol, besonders bevorzugt von 10^4 bis 10^7 g/mol, insbesondere bevorzugt $5 \cdot 10^4$ bis $5 \cdot 10^6$ g/mol. M_w ist für die Zwecke dieser Erfindung generell durch GPC gegen Polystyrolsulfonsäure zu bestimmen.

[0010] Bei den Acryloyldimethyltauraten (Struktureinheit a) kann es sich um die anorganischen oder organischen Salze der Acryloyldimethyltaurinsäure handeln. Bevorzugt werden die Li^+ -, Na^+ -, K^+ -, Mg^{++} -, Ca^{++} -, Al^{+++} - und/oder NH_4^+ -Salze. Ebenfalls bevorzugt sind die Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkylammoniumsalze, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um (C_1-C_{22}) -Alkylreste handeln kann, die gegebenenfalls mit bis zu 3 (C_2-C_{10}) -Hydroxyalkylgruppen besetzt sein können. Weiterhin sind auch ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad bevorzugt. Es sollte angemerkt werden, dass auch Mischungen von zwei oder mehreren der oben genannten Verbindungen erfindungsgemäß sind.

[0011] Der Neutralisationsgrad der Acryloyldimethyltaurinsäure kann zwischen 0 und 100 % betragen, besonders bevorzugt ist ein Neutralisationsgrad von oberhalb 80 %.

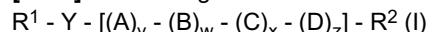
[0012] Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere kann der Gehalt an Acryloyldimethyltaurinsäure bzw. Acry-

loyldimethyltauraten 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 98 Gew.-% betragen.

[0013] Erfindungsgemäß wird bei der Copolymerisation mindestens ein sogenanntes Makromonomeres (Struktureinheit b) eingesetzt. Es handelt sich bei den Makromonomeren um mindestens einfach olefinisch funktionalisierte Polymere mit einer oder mehreren diskreten Wiederholungseinheiten und einem zahlenmittleren Molekulargewicht größer oder gleich 200 g/mol. Bei der Copolymerisation können auch Mischungen chemisch unterschiedlicher Makromonomere b) eingesetzt werden.

[0014] Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere kann der Gehalt an Makromonomeren (Struktureinheit b) vorzugsweise 0,1 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 50 Gew.-% betragen.

[0015] Bevorzugt als Makromonomere b) sind Verbindungen gemäß Formel (I).



[0016] R¹ stellt eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinyllisch ungesättigten Verbindungen dar, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf radikalischem Wege geeignet sind. Bevorzugt stellt R¹ einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl-, Methacryl-, Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest dar.

[0017] Zur Anbindung der Polymerkette an die reaktive Endgruppe ist eine geeignete verbrückende Gruppe Y erforderlich. Bevorzugte Brücken Y sind -O-, -C(O)-, -C(O)-O-, -S-, -O-CH₂-CH(O-)-CH₂OH, -O-CH₂-CH(OH)-CH₂O-, -O-SO₂-O-, -O-SO-O-, -PH-, -P(CH₃)-, -PO₃-, -NH- und -N(CH₃)-, besonders bevorzugt -O-.

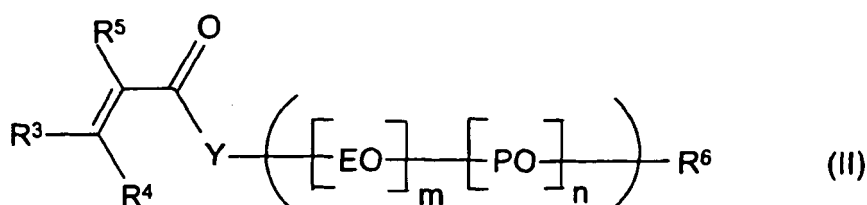
[0018] Der polymere Mittelteil des Makromonomeren wird durch die diskreten Wiederholungseinheiten A, B, C und D repräsentiert. Bevorzugte Wiederholungseinheiten A, B, C und D leiten sich ab von Acrylamid, Methacrylamid, Ethylenoxid, Propylenoxid, AMPS, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Maleinsäure, Vinylacetat, Styrol, 1,3-Butadien, Isopren, Isobuten, Diethylacrylamid und Diisopropylacrylamid, insbesondere von Ethylenoxid und Propylenoxid.

Die Indizes v, w, x und z in Formel (I) repräsentieren die stöchiometrischen Koeffizienten betreffend die Wiederholungseinheiten A, B, C und D. v, w, x und z betragen unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, wobei die Summe der vier Koeffizienten im Mittel ≥ 1 sein muss.

[0019] Die Verteilung der Wiederholungseinheiten über die Makromonomerkette kann statistisch, blockartig, alternierend oder gradientenartig sein.

[0020] R² bedeutet einen linearen oder verzweigten aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₅₀)-Kohlenwasserstoffrest, OH, -NH₂, -N(CH₃)₂ oder ist gleich der Struktureinheit [-Y-R¹]. Im Falle von R² gleich [-Y-R¹] handelt es sich um difunktionelle Makromonomere, die zur Vernetzung der Copolymere geeignet sind.

[0021] Besonders bevorzugt als Makromonomere b) sind acrylisch- oder methacrylisch monofunktionalisierte Alkylethoxylate gemäß Formel (II).



[0022] R₃, R₄, R₅ und R₆ bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff oder n-aliphatische, iso-aliphatische, olefinische, cycloaliphatische, arylaliphatische oder aromatische (C₁-C₃₀)-Kohlenwasserstoffreste.

[0023] Bevorzugt sind R₃ und R₄ gleich H oder -CH₃, besonders bevorzugt H. R₅ ist gleich H oder -CH₃, und R₆ ist gleich einem n-aliphatischen, iso-aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₃₀)-Kohlenwasserstoffrest.

[0024] m und n sind wiederum die stöchiometrischen Koeffizienten betreffend die Ethylenoxideinheiten (EO) und Propylenoxideinheiten (PO). m und n betragen unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, wobei die Summe aus m und n im Mittel ≥ 1 sein muss. Die Verteilung der EO- und PO-Einheiten über die Makromonomerkette kann statistisch, blockartig, alternierend oder gradientenartig sein. Y steht für die obengenannten Brücken.

[0025] Insbesondere bevorzugte Makromonomeren haben die folgende Struktur gemäß Formel (II):

Bezeichnung	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	m	n
®LA-030-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Lauryl	3	0
LA-070-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Lauryl	7	0
LA-200-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Lauryl	20	0
LA-250-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Lauryl	25	0
T-080-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Talg	8	0
T-080-acrylat	H	H	H	-Talg	8	0
T-250-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Talg	25	0
T-250-crotonat	-CH ₃	H	-CH ₃	-Talg	25	0
OC-030-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Octyl	3	0
OC-105-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Octyl	10	5
Behenyl-010-metharyl	H	H	H	-Behenyl	10	0
Behenyl-020-metharyl	H	H	H	-Behenyl	20	0
Behenyl-010-senecionyl	-CH ₃	-CH ₃	H	-Behenyl	10	0
PEG-440-diacrylat	H	H	H	-Acryl	10	0
B-11-50-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Butyl	17	13
MPEG-750-methacrylat	H	H	-CH ₃	-Methyl	18	0
P-010-acrylat	H	H	H	-Phenyl	10	0
O-050-acrylat	H	H	H	-Oleyl	5	0

[0026] Bevorzugt beträgt das Molekulargewicht der Makromonomeren b) 200 g/mol bis 10⁶ g/mol, besonders bevorzugt 150 bis 10⁴ g/mol und insbesondere bevorzugt 200 bis 5000 g/mol.

[0027] Als Comonomere c) können alle olefinisch ungesättigten Monomere eingesetzt werden, deren Reaktionsparameter eine Copolymerisation mit Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten in den jeweiligen Reaktionsmedien erlauben.

[0028] Bevorzugt Verwendung finden offenkettige N-Vinylamide, bevorzugt N-Vinylformamid (VIFA), N-Vinylmethylformamid, N-Vinylmethylacetamid (VIMA) und N-Vinylacetamid; cyclischen N-Vinylamide (N-Vinylactame) mit einer Ringgröße von 3 bis 9, bevorzugt N-Vinylpyrrolidon (NVP) und N-Vinylcaprolactam; Amide der Acryl- und Methacrylsäure, bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid und N,N-Diisopropylacrylamid; alkoxylierte Acryl- und Methacrylamide, bevorzugt Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxymethylmethacrylamid, Hydroxyethylmethacrylamid, Hydroxypropylmethacrylamid und Bernsteinsäuremono[2-(methacryloyloxy)ethylester]; N,N-Dimethylaminomethacrylat; Diethylaminomethylmethacrylat; Acryl- und Methacrylamidoglykolsäure; 2- und 4-Vinylpyridin; Vinylacetat; Methacrylsäureglycidylester; Styrol; Acrylnitril; Stearylacrylat; Laurylmethacrylat.

[0029] Zusätzlich können eine oder mehrere ungesättigte Carbonsäuren bzw. deren Salze in die Struktur einpolymerisiert sein. Insbesondere bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Styrolsulfonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Seneciosäure.

[0030] Als Gegenionen der Säuren bevorzugt sind Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Al⁺⁺⁺, NH₄⁺, Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkylammoniumreste, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um (C₁-C₂₂)-Alkylreste handeln kann, die gegebenenfalls mit bis zu 3 (C₂-C₁₀)-Hydroxyalkylgruppen besetzt sein können. Zusätzlich können auch ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad Anwendung finden. Der Neutralisationsgrad der Carbonsäuren kann zwischen 0 und 100 % betragen.

[0031] In einer weiteren Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Copolymere vernetzt, d.h. sie enthalten Comonomere (Struktureinheit c) mit mindestens zwei polymerisationsfähigen Vinylgruppen.

[0032] Bevorzugte Vernetzer sind Methylenbisacrylamid; Methylenbismethacrylamid; Ester ungesättigter Mono- und Polycarbonsäuren mit Polyolen, bevorzugt Diacrylate und Triacrylate bzw. -methacrylate, besonders bevorzugt Butandiol- und Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat, Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA) und Allylverbindungen, bevorzugt Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylthyldiamin; Allylester der Phosphorsäure; und/oder Vinylphosphonsäurederivate.

Besonders bevorzugt als Vernetzer ist Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA) und Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA).

[0033] Mischungen von einfach vinylisch ungesättigten Comonomeren mit mehrfach ungesättigten Comonomeren (Vernetzer) sind ebenfalls erfindungsgemäß.

[0034] Der Gewichtsanteil der Comonomeren (Struktureinheit c), bezogen auf die Gesamtmasse der erfindungsgemäßen Copolymere, beträgt bevorzugt 0,01 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 50 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 40 Gew.-%.

[0035] Als Polymerisationsmedium können alle organischen oder anorganischen Lösungsmittel dienen, die sich bezüglich radikalischer Polymerisationsreaktionen weitestgehend inert verhalten und vorteilhafterweise die Bildung mittlerer oder hoher Molekulargewichte zulassen. Bevorzugt Verwendung finden Wasser, niedere Alkohole, bevorzugt Methanol, Ethanol, Propanole, iso-, sec.- und t-Butanol, insbesondere bevorzugt t-Butanol, Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen und Mischungen der vorgenannten Verbindungen.

[0036] Die Polymerisationsreaktion erfolgt bevorzugt im Temperaturbereich zwischen 0 und 150°C, besonders bevorzugt zwischen 10 und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck. Gegebenenfalls kann die Polymerisation auch unter einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

[0037] Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen, mechanische Energie oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren, wie organische Peroxide, z.B. Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methyläthylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Dilauroylperoxid (DLP) oder Azoinitiatoren, wie z.B. Azodiisobutyronitril (AIBN) verwendet werden. Ebenfalls geeignet sind anorganische Peroxyverbindungen, wie z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder H_2O_2 , gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln (z.B. Natriumhydrogensulfid, Ascorbinsäure, Eisen(II)-sulfat etc.) oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische oder aromatische Sulfonsäure (z.B. Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure etc.) enthalten.

[0038] Die Polymerisationsreaktion kann z.B. als Fällungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Substanzpolymerisation, Lösungspolymerisation oder Gelpolymerisation geführt. Besonders vorteilhaft für das Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Copolymere ist die Fällungspolymerisation, bevorzugt in tert.-Butanol.

[0039] Erfindungsgemäß können die oben beschriebenen hydrophob modifizierten Copolymere auf Basis von Acryloyldimethyltaurat generell in allen Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmitteln jeder Art eingesetzt werden. Bevorzugt werden sie eingesetzt als Verdicker in sauren Reinigungsmittelformulierungen für harte Oberflächen aus Keramik, Metall, Glas oder Kunststoff, beispielsweise in flüssigen Allzweckreinigern, im Sanitärbereich, beispielsweise Flüssigtoilettenstein, kalklösender Badreinigern, aber auch Geschirrspülmitteln. Des weiteren sind sie geeignet für den Einsatz in Fleckensalzmitteln, Flüssigwaschmitteln und Wäschebleichmitteln.

[0040] Die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions-, und Bleichmittel können in Form von wässrigen, wässrig/organischen, insbesondere wässrig/alkoholischen und organischen Formulierungen vorliegen. Weitere Ausführungsformen können sein: Emulsionen, Dispersionen, Gele und Suspensionen.

[0041] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel eine saure Komponente.

In Betracht kommen organische oder anorganische Säuren, bevorzugt organische Säuren, insbesondere bevorzugt alpha-Hydroxysäuren und Säuren ausgewählt aus Glykolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Mandelsäure, Salicylsäure, Ascorbinsäure, Brenztraubensäure, Oligooxa Mono- und Dicarbonsäuren, Fumarsäure, Retinoesäure, aliphatische und organische Sulfonsäuren, Benzoessäure, Kojisäure, Fruchtsäure, Äpfelsäure, Gluconsäure, Galacturonsäure, saure Pflanzen- und/oder Fruchtextrakte und deren Derivate.

[0042] Des weiteren können bevorzugte Ausführungsformen Oxidationsmittel, insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen, beispielsweise die Additionsverbindungen von Wasserstoffperoxid an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat enthalten oder Lösungen von Perborat oder Percarbonat gegebenenfalls auch Caroat enthalten.

[0043] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können Oxidationsmittel in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 18 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 9 Gew.-% enthalten.

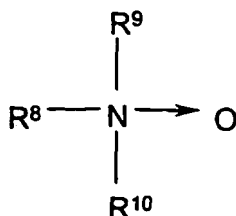
[0044] Die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel können Tenside nichtionischer, anionischer, kationischer oder amphoterer Natur sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in unterschiedlichen Mengen enthalten.

[0045] 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 Kohlenstoffatomen 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 C_{11} - C_{15} linearen sekundären Alkohols mit 9 mol Ethylenoxid), Tergitol™ 24-L-NMW (Kondensationspro-

dukt eines C₁₂-C₁₄linearen primären Alkohols mit 6 mol Ethylenoxid mit enger Molgewichtsverteilung). Ebenfalls unter diese Produktklasse fallen die Genapol™-Marken der Clariant GmbH.

[0046] Darüber hinaus 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.

[0047] Des weiteren können semipolare nichtionische Tenside, beispielsweise 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 Hydroxyalkylgruppe 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.

[0048] Anstelle oder zusätzlich zu den nichtionischen Tensiden können die erfindungsgemäßen Mischungen auch anionische Tenside enthalten.

[0049] 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

[0050] 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

[0051] Alkylsulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel ROSO₃M, worin R bevorzugt einen C₁₀-C₂₄-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 10 bis 20 C-Atomen, besonders bevorzugt einen C₁₂-C₁₈-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 quartäre Ammoniumkationen, abgeleitet von Alkylaminen wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und deren Mischungen. Alkylketten mit C₁₂-C₁₆ sind dabei bevorzugt für niedrige Waschttemperaturen (z.B. unter ca. 50°C) und Alkylketten mit C₁₆-C₁₈ bevorzugt für höhere Waschttemperaturen (z.B. oberhalb ca. 50°C).

Alkylethersulfate

[0052] Die Alkylethersulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel RO(A)_mSO₃M, worin R einen unsubstituierten C₁₀-C₂₄-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 10 bis 24 C-Atomen, bevorzugt einen C₁₂-C₂₀-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, besonders bevorzugt einen C₁₂-C₁₈-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 Tetramethylammo-

nium und Dimethylpiperidiniumkationen, sowie solche, die von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Mischungen davon und ähnliche, abgeleitet sind. Als Beispiele seien genannt C_{12} - C_{18} -Alkyl-polyethoxylat(1,0)-sulfat, C_{12} - C_{18} -Alkyl-polyethoxylat(2,25)sulfat, C_{12} - C_{18} -Alkyl-polyethoxylat(3,0)sulfat, C_{12} - C_{18} -Alkyl-polyethoxylat(4,0)sulfat, wobei das Kation Natrium oder Kalium ist.

[0053] Andere anionische Tenside die nützlich für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln sind, sind C_8 - C_{24} -Olefin-sulfonate, sulfonierte Polycarboxylsäuren, hergestellt durch Sulfonierung der Pyrolyseprodukte 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 C_{12} - C_{18} -Monoester) und Diester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C_{12} - C_{18} -Diester), Acylsarcosinate, Sulfate von Alkylpolysacchariden wie Sulfate von Alkyloliglycosiden, verzweigte primäre Alkylsulfate und Alkylpolyethoxycarboxylate wie die der Formel $RO(CH_2CH_2)_kCH_2COO-M^+$ worin R ein C_8 - C_{22} Alkyl, k eine Zahl von 0 bis 10 und M ein lösliches Salz bildendes Kation ist. Harzsäuren oder hydrierte Harzsäuren, wie Rosin oder hydriertes Rosin oder Tallöharze und Tallöharzsäuren sind ebenfalls einsetzbar. Weitere Beispiele sind in "Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I und II, Schwartz, Perry und Berch) beschrieben. Eine Vielzahl solcher Tenside sind auch im US-Patent 3,929,678 beansprucht.

[0054] 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.

[0055] 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.

Hilfs- und Zusatzstoffe

[0056] Die Wasch- und Reinigungsmittel enthalten, je nach Anwendungszweck, neben den genannten Tensiden noch die jeweils spezifischen Hilfs- und Zusatzstoffe beispielsweise Builder, Salze (Elektrolyte), Bleichmittel, Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Komplexbildner, Vergrauungsinhibitoren, Lösungsvermittler, Enzyme, Verdickungsmittel, Konservierungsmittel, Duft- und Farbstoffe, Perlglanzmittel, Schaum-inhibitoren, Sequestrierer.

[0057] 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 nichtwässrigen 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.

[0058] Als Elektrolyt enthalten die erfindungsgemäßen Mittel Salze. Bei den Salzen handelt es sich um heteropolare Verbindungen, an deren Kristallgitter mindestens eine von Wasserstoff-Ionen verschiedene Kationen-Art und mindestens eine von Hydroxidionen verschiedene Anionen-Art beteiligt sind. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mittel anorganische Salze, besonders bevorzugt Ammoniumoder Metallsalze, bevorzugt von Halogeniden, Oxiden, Carbonaten, Hydrogencarbonaten, Phosphaten, Sulfaten, Nitraten, insbesondere bevorzugt Natriumchlorid; und/oder organische Salze, bevorzugt Ammonium- oder Metallsalze, bevorzugt der Glykolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Mandelsäure, Salicylsäure, Ascorbinsäure, Brenztraubensäure, Fumarsäure, Retinoesäure, Sulfonsäuren, Benzoessäure, Kojisäure, Fruchtsäure, Äpfelsäure, Gluconsäure, Galacturonsäure.

Die Salze sind bevorzugt von ein- oder mehrwertigen Säuren und Basen abgeleitet, bevorzugt von einwertigen Säuren

und/oder einwertigen Basen. Besonders bevorzugt sind Natrium-, Kalium und Ammoniumsalze.

Als Elektrolyt können die Mittel auch Mischungen verschiedener Salze enthalten. Die Mittel enthalten die Elektrolyte üblicherweise in einer Konzentration von 0,01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%.

[0059] Die erfindungsgemäßen Mittel können als Schauminhibitoren Fettsäurealkylesteralkoxyate, 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.

[0060] Die Flüssigwaschmittel können 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.

[0061] Die gewünschte Viskosität der Mittel kann durch Zugabe von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln oder durch Zugabe einer Kombination aus organischen Lösungsmitteln und weitere Verdickungsmitteln eingestellt werden.

[0062] 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 und in Mengen bis zu 45 Gew.-% und von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 400 und 600 in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% bevorzugt. Eine vorteilhafte Mischung aus Lösungsmitteln besteht aus monomerem Alkohol, beispielsweise Ethanol und Polyethylenglykol im Verhältnis 0,5 : 1 bis 1,2 : 1, wobei die erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel 8 bis 12 Gew.-% einer solchen Mischung enthalten können. Weitere geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Triacetin (Glycerintriacetat) und 1-Methoxy-2-propanol.

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 Kaliumsalze 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.

[0063] 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.

[0064] Um Spuren von Schwermetallen zu binden, können die Salze von Polyphosphorsäuren, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTPMP), bevorzugt in Gewichtsmengen von 0,1 bis 1,0 wt% eingesetzt werden.

[0065] Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure.

[0066] Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht.

[0067] 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.

[0068] Die erfindungsgemäßen Mittel sind üblicherweise auf einen pH Wert im Bereich 2 bis 12, bevorzugt pH 2,1 bis 7,8, besonders bevorzugt 2,2 bis 6,5 eingestellt.

[0069] Durch Einsatz von hydrophob modifizierten Acryloyldimethyltaurat enthaltenden Copolymeren gelang es, Formulierungen mit einem pH Wert von < 5 auf Viskositäten oberhalb von 100 mPas zu verdicken. Diese Formulierungen bringen einerseits den Vorteil, dass die Viskosifizierung ein "Verspritzen" des Reinigungsmittels verhindert und dadurch eine sicherere Verwendung gewährleistet. Zudem sorgt die erhöhte Viskosität für ein langsames Abfließen des Reinigers von den Oberflächen und garantiert damit eine längere Einwirkzeit. Durch die breite pH-Toleranz der eingesetzten Polymere ist es erstmals möglich stärkere organische Säuren wie beispielsweise Zitronensäure, Äpfelsäure, alpha-Hydroxycarbonsäuren und Oxalsäure in freier Form zu verwenden. Eine verbesserte Wirksamkeit speziell gegen Kalkbeläge kann damit erzielt werden.

[0070] In den besagten Formulierungen werden hydrophob modifizierte Acryloyldimethyltaurat enthaltenden Copolymere in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt wird mit einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% gearbeitet.

Besonders bevorzugt ist der Bereich von 0,2 bis 2 Gew.-%. Je nach eingesetzter Polymermenge kann die Viskosität der resultierenden Gele zwischen 100 und 100.000 mPas liegen.

[0071] Flüssige Reinigungsgele enthaltend Wasser/organische Lösungsmittel-Gemische Die Verdickung von organischen Lösungsmitteln, speziell Alkoholen, in Kombination mit anionischen und nichtionischen Tensiden und anderen Formulierungsbestandteilen ist durch den Einsatz von hydrophob modifizierten, Acryloyldimethyltaurat enthaltenden Copolymeren leicht möglich. Einschränkend muss angemerkt werden, dass lediglich wasserkompatible organische Lösungsmittel im Sinne der Erfindung sind. Als nicht limitierende Beispiele können Ethanol, Propanol, Isopropanol, DMSO, NMP, Aceton, Methanol und Butanol genannt werden. Die resultierenden Gele können zwischen 0,1 und 90 Gew.-% organischen Lösungsmittelanteil enthalten. Bevorzugt wird ein Anteil von 5 bis 80 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind Gele mit einem Gehalt an organischen Lösungsmitteln von 20 bis 60 Gew.-%. Allgemein werden hydrophob modifizierte Acryloyldimethyltaurat enthaltenden Copolymere in diesen Formulierungen in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt wird mit einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% gearbeitet. Besonders bevorzugt ist der Bereich von 0,2 bis 2 Gew.-%. Dabei können die Viskositäten der resultierenden Reinigergele enthaltend organische Lösungsmittel zwischen 100 und 100.000 mPas variieren, je nach eingesetzter Polymermenge.

[0072] Als Einsatzgebiet können auch hier die Reinigung "fettverkrusteter" harter Oberflächen wie Kacheln, Glas oder Keramik oder Metall genannt werden. Mögliche erfindungsgemäße Einsatzgebiete sind beispielsweise Badreiniger, Glasreiniger, und Bodenreiniger.

Flüssige, Desinfektionsmittel enthaltende Reinigungsgele

[0073] Desinfektionsgele spielen im Hygienebereich eine große Rolle und erfreuen sich am Markt seit einigen Jahren steigender Beliebtheit. Speziell Gele in der Verwendung als "flüssige Toilettensteine" sind im sanitären Bereich seit Jahren auf dem Vormarsch.

[0074] Die Verdickung von wässrigen Desinfektionslösungen durch herkömmliche Verdicker auf Basis von Celluloseethern oder Polyacrylsäuren erfordert teilweise eine hohe Einsatzkonzentration dieser Polymere und ist zudem auf den neutralen bis schwach sauren pH-Bereich beschränkt.

[0075] Durch Einsatz von hydrophob modifizierten Acryloyldimethyltaurat enthaltenden Copolymeren kann diese Limitierung beseitigt werden. Es ist erstmals möglich, flüssige Desinfektionsmittel enthaltende Reinigungsgele mit sauren Formulierungsbestandteilen wie Fruchtsäure oder alpha-Hydroxycarbonsäuren zu kombinieren und damit neben der antiseptischen auch noch eine "kalklösende" Wirkung zu erzielen.

[0076] In den besagten Formulierungen werden hydrophob modifizierten, Acryloyldimethyltaurat enthaltenden Copolymeren in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt wird mit einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% gearbeitet. Besonders bevorzugt ist der Bereich von 0,2 bis 2 Gew.-%. Je nach eingesetzter Polymermenge kann die Viskosität der resultierenden Gele zwischen 100 und 100.000 mPas liegen.

Verdickung saurer Peroxid enthaltender Lösungen mit hydrophob modifizierten Acryloyldimethyltauratpolymeren

[0077] Für flüssige Formulierungen von Peroxidlösungen ist es wünschenswert diese zu verdicken. Dadurch wird die Handhabung vereinfacht und sicherer gestaltet. Erfindungsgemäße Formulierungen können organische oder anorganische Peroxide, insbesondere Wasserstoffperoxid oder eine Mischung dieser enthalten. Bei verschiedenen Anwendungen ist es wünschenswert, dass die Peroxidlösungen auf dem Untergrund haften und nicht Ablaufen, damit die Wirkung zur vollen Entfaltung kommen kann. Jedoch lassen sich Lösungen von Peroxid mit herkömmlichen Verdickern nur schwer über einen längeren Zeitraum verdicken bzw. stabilisieren. Der Grund ist darin zu suchen, dass eine Wasserstoffperoxidlösung bei neutralen bzw. nur schwach sauren pH-Werten bereits vergleichsweise instabil ist. Bei dem Zerfall werden auch die Verdicker angegriffen und die Viskosität baut über die Zeit stark ab. Dadurch kommt es zusätzlich zu einem erheblichen Verlust der Wasserstoffperoxidaktivität. Bei sauren pH-Werten ist der Zerfall von Wasserstoffperoxid stark retardiert, jedoch bricht die Verdickungsleistung von Verdickern auf Acrylsäurebasis bei pH-Werten < 5,5 zusammen.

Der Einsatz von erfindungsgemäßen, hydrophob modifizierten Acryloyldimethyltauratpolymeren in Bleichlösungen verdickt die Formulierung auch bei pH-Werten deutlich unterhalb des Schwellenwertes von pH 5. Die Verdickungsleistung der erfindungsgemäßen Polymere bleibt in einem pH-Wert-Intervall von 1,5 bis 9 nahezu konstant. Es sind mit den erfindungsgemäßen Verdickern daher sogar Formulierungen mit pH-Werten um pH 2 zugänglich. In diesem pH-Bereich findet über normale Lagerzeiträume kein merklicher Zerfall von H₂O₂ statt, was zu Folge hat, dass die erfindungsgemäßen hydrophob modifizierten Acryloyldimethyltauratpolymere nicht angegriffen und zerstört werden und somit die Viskosität der erfindungsgemäßen Formulierung nahezu konstant bleibt.

Im folgenden werden zur Illustration der Erfindung einige nicht beschränkende Einsatzmöglichkeiten von solchen sauren verdickten Wasserstoffperoxidlösungen dargestellt:

[0078] Bleichlösungen z.B. für die Reinigung von Wäsche (flüssiges Fleckensalz) oder Geschirr:

Eine Lösung von 0,1 bis 30 %ww H₂O₂, bevorzugt von 1 bis 15 %ww, besonders bevorzugt von 3 bis 10 %ww lässt sich mittels erfindungsgemäßer hydrophob modifizierten Acryloyldimethyltauratpolymere bei pH-Werten < 5 verdicken.

Auch bei erhöhten Lagertemperaturen wird eine über Monate stabile Viskosität gefunden. Durch die Verdickung der Bleichlösung wird es dem Anwender erleichtert, die optimale Dosierung einzustellen. Die Lösung verspritzt nicht und die Handhabung wird dadurch sicherer.

[0079] Peroxidhaltige Reiniger können z. B. im Bereich der Reinigung harter Oberflächen im Hygiene- oder Sanitärbereich eingesetzt werden. In diesem Fall können Formulierungen hergestellt werden, die auch anionische und nichtionische Tenside enthalten. Sehr nützlich sind solche Mittel, beispielsweise für die Reinigung von Toiletten. Der peroxidhaltige Reiniger haftet an der Keramik und kann so seine reinigende und desinfizierende Wirkung optimal entfalten.

[0080] Gel bzw. Flüssigkeit gefüllte Dauerreiniger (Flüssigtoilettensteine) zum Einhängen in den Spülkasten oder das WC-Becken können mit einer ähnlichen Formulierung realisiert werden. Ein Teil der gelartig verdickten Lösung wird bei jedem Spülvorgang mit dem Wasserstrom im Becken verteilt und sorgt so für eine reinigende und desinfizierende Wirkung. Mit den erfindungsgemäßen hydrophob modifizierten Acryloyldimethyltaurat Polymeren sind klare Formulierungen zugänglich, die dem heutigen Trend nach klaren Formulierungen und transparenten Verpackungen entsprechen.

[0081] Die nachfolgenden Beispiele und Anwendungen sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf zu beschränken (bei allen Prozentangaben handelt es sich um Gew.-%).

[0082] Polymer A ist Poly[acryloyldimethyltaurinsäureammoniumsalz-co-Genapol-T-250-methacrylat-co-Trimethylolpropantrimethacrylat], Mw 570.000 g/mol.

[0083] Polymer B ist Poly[acryloyldimethyltaurinsäurenatriumsalz-co-Genapol-070-acrylat], Mw 1.000.000 g/mol.

[0084] Polymer C ist Poly[acryloyldimethyltaurinsäureammoniumsalz-co-Vinylformamid-co-MPEG 750-methacrylat-co-Trimethylolpropantriacyrat], Mw 1.500.000 g/mol.

Flüssige Reinigungsgele mit pH < 5 für harte Oberflächen

[0085] Alle Formulierungen enthalten zusätzlich, je nach Bedarf, Konservierungsmittel, Farbstoff und/oder Parfüm.

1. Formulierung Liquid Bleach Booster (flüssige Fleckensalze)

[0086]

1,5 %	Lineares Alkylbenzolsulphonat
2,5 %	Genapol OA 070
6,6 %	H ₂ O ₂
0,2 %	Phosphonat
88,7 %	Wasser
0,5 %	Polymer A
pH (1 g/l)	4,3
2,2 %	Laurylsulfat
4,5 %	Genapol OA 070
7,0 %	H ₂ O ₂
0,5 %	Phosphonat
85,3 %	Wasser
0,5 %	Polymer B
pH (1g/l)	4.8
Viskosität	300 mPas

[0087] Typische Viskositäten von hochkonzentrierten Formulierungen liegen im Bereich von 700 - 1000 mPas, typische Viskositäten von Gelen liegen im Bereich von 2000 - 3000 mPas.

[0088] Liquid Bleach Booster werden zusätzlich zum Waschmittel in die Waschmaschine dosiert, um die Fleckentfernung zu verbessern. Sie können auch zur Vorbehandlung direkt auf das Gewebe auf den Fleck aufgetragen werden. Die höhere Viskosität täuscht eine höhere Aktivität vor. Bei Direktauftrag kann auch ein gezielteres Aufbringen ermöglicht werden.

2. Formulierung Hard Surface Cleaner Gel mit Bleiche

[0089] (nicht gemäß der Erfindung)

EP 1 400 583 B1

5	6,7 %	Genapol UD 080
	0,4 %	Seife
	0,8 %	Soda
	6,2 %	H ₂ O ₂
	0,3 %	Phosphonat
	85,2 %	Wasser
	0,4 %	Polymer A
10	pH (1 g/l)	5,0
	Viskosität	250 mPas

15 3. Formulierung Klarspüler-Gel für Automatic Dishwashing

[0090]

20	14,0 %	Genapol 2909
	3,0 %	Citronensäure
	5,0 %	Cumolsulphonat
	77,5 %	Wasser
	0,5 %	Polymer C
25	pH (1 g/l)	2,8
	Viskosität	2000 mPas

4. Formulierung Maschinengeschirrspülmittel-Gel

30 [0091] (nicht gemäß der Erfindung)

35	1,0 %	Genapol 2544
	2,1 %	Soda
	32,9 %	Citrat/Citronensäure
	0,3 %	Monopropylenglykol
	0,5 %	Polymer A
	63,2 %	Wasser
40	pH (1 g/l)	5,9
	Viskosität	7 mPas

5. Formulierung saurer Badreiniger

45 [0092]

50	1,7 %	Hostapur SAS 60
	4,0 %	Genapol UD 080
	2,0 %	Sokalan CP 45
	0,5 %	Propylenglykolmonobutylether
	0,3 %	Milchsäure
	2 %	Polymer A
	89,6 %	Wasser
55	pH (1 g/l)	3,3
	Viskosität	500 mPas

EP 1 400 583 B1

(fortgesetzt)

4,4 %	Laurylsulfat
1,4 %	Seife
3,9 %	Genaminox LA
9,8 %	Citrat/Citronensäure
3,3 %	Propylenglykolmonobutylether
0,45 %	Polymer C
76,75 %	Wasser

pH (1 g/l) 3,7
Viskosität < 3000 mPas

2,3 %	Sandosan LNBA
2,5 %	Genapol UD 080
2,0 %	Propylenglykolmonobutylether
2 %	Polymer B
91,2 %	Wasser

pH (1 g/l) 3,3
Viskosität > 2000 mPas

6. Formulierung Saurer Reiniger (klar)

[0093]

6,5 %	Hostapur SAS 60
1,8 %	Genapol LA 070
18,0 %	Citronensäure
2,4 %	Natriumchlorid
1 %	Polymer A
71,3 %	Wasser
pH (1 g/l)	2,0
Viskosität	> 2000 mPas

[0094] Diese Formulierung müsste noch weiter verdickt werden. Vorteil wäre Vortäuschung einer höheren Aktivität und längere Einwirkzeit/langsamere Ablaufzeit an senkrechten Oberflächen.

[0095] Als Einsatzgebiete für Flüssig-Reinigergele mit pH-Werten < 5 können beispielhaft die Fußboden— und die Kachelreinigung, die Wannen- und Armaturenreinigung und die Toilettenreinigung aufgezählt werden.

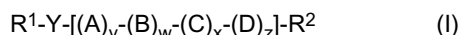
Patentansprüche

1. Flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel mit einem pH Wert von unterhalb 5, enthaltend amphiphile Copolymere, die Struktureinheiten umfassen, welche abgeleitet sind aus

- a) Acryloyldimethyltaurinsäure in freier, teil- oder vollneutralisierter Form mit ein- oder zweiwertigen anorganischen oder organischen Kationen, und
- b) mindestens einem hydrophoben Comonomer auf Basis von ethylenisch ungesättigten Polyalkylenalkoxylaten, und gegebenenfalls
- c) weiteren, von a) und b) verschiedene, mindestens einfach vinylich ungesättigten Comonomeren.

2. Flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel nach Anspruch 1, worin die Copolymere ein Molekulargewicht M_w von 10^3 g/mol bis 10^9 g/mol aufweisen.

3. Flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel nach Anspruch 1 und/oder 2, worin die Acryloyldimethyltaurate (Struktureinheit a) Li^+ -, Na^+ -, K^+ -, mg^{++} -, Ca^{++} -, Al^{+++} -, NH_4^+ -, Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkylammoniumsalze sind, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ -Alkylreste handelt, die gegebenenfalls mit bis zu 3 $(\text{C}_2\text{-C}_{10})$ -Hydroxyalkylgruppen besetzt sein können.
4. Flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere der Gehalt an Acryloyldimethyltaurinsäure bzw. Acryloyldimethyltauraten 0,1 bis 99,9 Gew.-% beträgt.
5. Flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin als Makromonomere b) Verbindungen gemäß Formel (I) eingesetzt werden



worin

R^1 eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylisch ungesättigten Verbindungen ist, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf radikalischem Wege geeignet ist,

R^2 ein linearer oder verzweigter aliphatischer, olefinischer, cycloaliphatischer, arylaliphatischer oder aromatischer $(\text{C}_1\text{-C}_{50})$ -Kohlenwasserstoffrest, OH -, -NH_2 -, $\text{-N(CH}_3)_2$ oder gleich der Struktureinheit $[\text{-Y-R}^1]$ ist,

Y für -O- -, -C(O)- -, -C(O)-O- -, -S- -, $\text{-O-CH}_2\text{-CH(O)-CH}_2\text{OH}$ -, $\text{-O-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{O-}$ -, $\text{-O-SO}_2\text{-O-}$ -, -O-SO-O- -, -PH- -, $\text{-P(CH}_3)_2\text{-}$ -, $\text{-PO}_3\text{-}$ -, -NH- und $\text{-N(CH}_3)_2\text{-}$ steht,

A, B, C und D von Acrylamid, Methacrylamid, Ethylenoxid, Propylenoxid, AMPS, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Maleinsäure, Vinylacetat, Styrol, 1,3-Butadien, Isopren, Isobuten, Diethylacrylamid und Diisopropylacrylamid abgeleitet sind,

v, w, x und z unabhängig voneinander 0 bis 500 betragen, wobei die Summe der vier Koeffizienten im Mittel ≥ 1 sein muss.

6. Flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin das Molekulargewicht der Makromonomeren b) 200 g/mol bis 10^6 g/mol beträgt.
7. Flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin als Comonomere c) olefinisch ungesättigten Monomere eingesetzt werden, ausgewählt aus N-Vinylformamid (VIFA), N-Vinylmethylformamid, N-Vinylmethylacetamid (VIMA) und N-Vinylacetamid; cyclischen N-Vinylamide (N-Vinylactame) mit einer Ringgröße von 3 bis 9, bevorzugt N-Vinylpyrrolidon (NVP) und N-Vinylcaprolactam; Amide der Acryl- und Methacrylsäure, bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid und N,N-Diisopropylacrylamid; alkoxylierte Acryl- und Methacrylamide, bevorzugt Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxymethylmethacrylamid, Hydroxyethylmethacrylamid, Hydroxypropylmethacrylamid und Bernsteinsäuremono-[2-(methacryloyloxy)ethylester]; N,N-Dimethylaminomethacrylat; Diethylaminomethylmethacrylat; Acryl- und Methacrylamidoglykolsäure; 2- und 4-Vinylpyridin; Vinylacetat; Methacrylsäureglycidylester; Styrol; Acrylnitril; Stearylacrylat; Laurylmethacrylat.

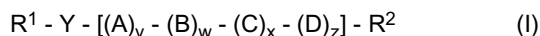
Claims

1. A liquid washing, cleaning, disinfecting or bleaching composition having a pH of below 5, comprising amphiphilic copolymers which include structural units derived from
 - a) acryloyldimethyltauric acid in free form, partially neutralized form or completely neutralized form with monovalent or divalent inorganic or organic cations, and
 - b) at least one hydrophobic comonomer based on ethylenically unsaturated polyalkylene alkoxyates, and optionally
 - c) further at least monovinylally unsaturated comonomers different from a) and b).
2. The liquid washing, cleaning, disinfecting or bleaching composition as claimed in claim 1, in which the copolymers have a molecular weight M_w of from 10^3 g/mol to 10^9 g/mol.
3. The liquid washing, cleaning, disinfecting or bleaching composition as claimed in claim 1 and/or 2, in which the

acryloyldimethyltaurates (structural unit a) are Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Al^{+++} , NH_4^+ , monoalkylammonium, dialkylammonium, trialkylammonium and/or tetraalkylammonium salts, where the alkyl substituents of the amines are, independently of one another, $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ -alkyl radicals, which may optionally be occupied by up to 3 $(\text{C}_2\text{-C}_{10})$ -hydroxyalkyl groups.

4. The liquid washing, cleaning, disinfecting or bleaching composition as claimed in one or more of claims 1 to 3, in which, based on the total mass of the copolymers, the content of acryloyldimethyltauric acid or acryloyldimethyltaurates is 0.1 to 99.9% by weight.

5. The liquid washing, cleaning, disinfecting or bleaching composition as claimed in one or more of claims 1 to 4, in which the macromonomers b) used are compounds according to formula (I)



in which

R^1 is a function capable of polymerization from the group of vinylically unsaturated compounds which is suitable for building up polymeric structures in a free-radical manner,

R^2 is a linear or branched aliphatic, olefinic, cycloaliphatic, arylaliphatic or aromatic $(\text{C}_1\text{-C}_{50})$ -hydrocarbon radical, OH , $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ or is the structural unit $[-\text{Y}-\text{R}^1]$,

Y is $-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-)-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{SO}-\text{O}-$, $-\text{PH}-$, $-\text{P}(\text{CH}_3)-$, $-\text{PO}_3-$, $-\text{NH}-$ and $-\text{N}(\text{CH}_3)-$,

A , B , C and D are derived from acrylamide, methacrylamide, ethylene oxide, propylene oxide, AMPS, acrylic acid, methacrylic acid, methyl methacrylate, acrylonitrile, maleic acid, vinyl acetate, styrene, 1,3-butadiene, isoprene, isobutene, diethylacrylamide and diisopropylacrylamide,

v , w , x and z , independently of one another are 0 to 500, where the sum of the four coefficients must on average be ≥ 1 .

6. The liquid washing, cleaning, disinfecting or bleaching composition as claimed in one or more of claims 1 to 5, in which the molecular weight of the macromonomers b) is 200 g/mol to 10^6 g/mol.

7. The liquid washing, cleaning, disinfecting and bleaching composition as claimed in one or more of claims 1 to 6, in which the comonomers c) used are olefinically unsaturated monomers chosen from N-vinylformamide (VIFA), N-vinylmethylformamide, N-vinylmethylacetamide (VIMA) and N-vinylacetamide; cyclic N-vinylamides (N-vinyl-lactams) with a ring size from 3 to 9, preferably N-vinylpyrrolidone (NVP) and N-vinylcaprolactam; amides of acrylic acid and methacrylic acid, preferably acrylamide, methacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, N,N-diethylacrylamide and N,N-diisopropylacrylamide; alkoxyated acrylamides and methacrylamides, preferably hydroxyethyl methacrylate, hydroxymethylmethacrylamide, hydroxyethylmethacrylamide, hydroxypropylmethacrylamide and succinic mono-[2-(methacryloyloxy)ethyl ester]; N,N-dimethylaminomethacrylate; diethylaminomethyl methacrylate; acryl- and methacrylamidoglycolic acid; 2- and 4-vinylpyridine; vinyl acetate; glycidyl methacrylate; styrene; acrylonitrile; stearyl acrylate; lauryl methacrylate.

Revendications

1. Produits liquides de lavage, de nettoyage, de désinfection et de blanchiment ayant un pH inférieur à 5, contenant des copolymères amphiphiles qui comportent des unités structurales dérivées de

a) l'acide acryloyldiméthyl-taurine, sous forme libre, partiellement ou entièrement neutralisée comportant des cations inorganiques ou organiques mono ou divalents et

b) au moins un comonomère hydrophobe à base d'alcoylates de polyalkylène éthyléniquement insaturés et, le cas échéant

c) d'autre comonomères au moins vinyliquement monoinsaturés différents de a) et b).

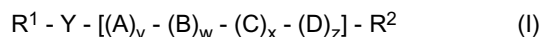
2. Produits liquides de lavage, de nettoyage, de désinfection et de blanchiment selon la revendication 1, dans lesquels les copolymères présentent un poids moléculaire M_w de 10^3 g/mole à 10^9 g/mole.

3. Produits liquides de lavage, de nettoyage, de désinfection et de blanchiment selon la revendication 1 et/ou 2, dans lesquels les taurates d'acryloyldiméthyle (unité structurale a) sont des sels de Li^+ , de Na^+ , de K^+ , de Mg^{++} , de Ca^{++} , d' Al^{+++} , de NH_4^+ , de monoalkylammonium, de dialkylammonium, de trialkylammonium et/ou de tétraalkylammonium,

les substituants alkyls des amines étant, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux alkyle (C_1 à C_{22}) qui peuvent être occupés, le cas échéant, par jusqu'à 3 groupes hydroxyalkyle en (C_2 à C_{10}).

4. Produits liquides de lavage, de nettoyage, de désinfection et de blanchiment selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, dans lesquels, par rapport à la masse totale des copolymères, la teneur en acide acryloyldiméthyl-taurine en particulier en taurates d'acryloyldiméthyle est de 0,1 à 99,9 % en poids.

5. Produits liquides de lavage, de nettoyage, de désinfection et de blanchiment selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, dans lesquels on utilise, comme macromonomères b) des composés selon la formule (I)



dans laquelle

R^1 est une fonction apte à la polymérisation du groupe des composés vinyliquement insaturés qui convient pour la création de structures polymères par voie radicalaire,

R^2 est un radical hydrocarbure (C_1 à C_{50}) linéaire ou ramifié, aliphatique, oléfinique, cycloaliphatique, arylaliphatique ou aromatique, OH, - NH_2 , - $N(CH_3)_2$ ou égal à l'unité structurelle $[-Y-R^1]$,

Y représente -O-, -C(O)-, -C(O)-O-, -S-, -O-CH₂-CH(O)-CH₂OH, -O-CH₂-CH(OH)-CH₂O-,

-O-SO₂-O-, -O-SO-O-, -PH-, -P(CH₃)-, -PO₃-, -NH-et -N(CH₃)-,

A, B, C et D sont dérivés de l'acrylamide, du méthacrylamide, de l'oxyde d'éthylène, de l'oxyde de propylène, de l'AMPS, de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, du méthacrylate de méthyle, de l'acrylonitrile, de l'acide maléique, de l'acétate de vinyle, du styrène, du 1,3-butadiène, de l'isoprène, de l'isobutène, du diéthylacrylamide et du diisopropylacrylamide.

v, w, x et z, indépendamment l'un de l'autre, valent de 0 à 500, la somme des quatre coefficients devant être en moyenne ≥ 1 .

6. Produits liquides de lavage, de nettoyage, de désinfection et de blanchiment selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, dans lesquels le poids moléculaire des macromonomères b) est de 200 g/mole à 10⁶ g/mole.

7. Produits liquides de lavage, de nettoyage, de désinfection et de blanchiment selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, dans lesquels on utilise, comme comonomères c) des monomères oléfiniquement insaturés, choisis parmi le formamide de N-vinyle (VIFA), le formamide de N-vinylméthyle, l'acétamide de N-vinylméthyle (VIMA) et l'acétamide de N-vinyle ; les amides de N-vinyle cycliques (lactames de N-vinyle) ayant un cycle de 3 à 9, de préférence la N-vinylpyrrolidone (NVP) et le caprolactame de N-vinyle ; les amides de l'acide acrylique et méthacrylique, de préférence l'acrylamide, le méthacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide, le N,N-diéthylacrylamide et le N,N-diisopropylacrylamide ; des acrylamides et méthacrylamides alcoylés, de préférence le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylamide d'hydroxyméthyle, le méthacrylamide d'hydroxyéthyle, le méthacrylamide d'hydroxypropyle et l'ester mono [2-(méthacryloyloxy)éthyl] de l'acide succinique l'aminométhacrylate de N,N-diméthyle ; le méthacrylate de diéthylaminométhyle ; l'acide acryl- et méthacrylamidoglycolique la 2- et 4-vinylpyridine ; l'acétate de vinyle ; l'ester glycidyle de l'acide méthacrylique ; le styrène ; l'acrylonitrile, l'acrylate de stéaryle ; le méthacrylate de lauryle.