

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89121135.1**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C11D 1/66, C11D 3/08,**  
**C11D 3/33**

22 Anmeldetag: **15.11.89**

30 Priorität: **07.12.88 DE 3841129**  
**03.03.89 DE 3906766**

71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf**  
**Aktien**  
**Henkelstrasse 67**  
**D-4000 Düsseldorf 13(DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**18.07.90 Patentblatt 90/29**

72 Erfinder: **Trabitzsch,Uwe, Dr.**  
**Rosendalstrasse 79**  
**D-4030 Ratingen 8(DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**ES**

54 **Phosphatfreies,flüssiges Waschmittel mit hoher Alkalität.**

57 Ein zur Herstellung von flüssigen, konzentrierten Vorratslösungen geeignetes Waschmittelkonzentrat enthält (A) 5 bis 20 Gew.-% an nichtionischen Tensiden, wovon (A1) 4 bis 20 auf Alkylglucoside der Formel R-O-G<sub>x</sub> und (A2) 0 bis 2 Gew.-% auf C<sub>12-18</sub>-Alkylpolyglykolether mit 5 bis 9 Ethylenglykolether-Gruppen entfallen, (B1) 4 bis 20 Gew.-% Natriumhydroxid, (B2) 0,5 bis 12 Gew.-% Natriumsilikat Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> = 1:1 bis 1:3,4, (B3) 2 bis 12 Gew.-% Natriumnitilotriacetat und 0 bis 3 Gew.-% mindestens einer Phosphonsäure in Form des Natriumsalzes. In der Formel R-O-G<sub>x</sub> bedeutet R einen C<sub>8-14</sub>-Alkylrest, G einen Glucoseresst und der Index x Zahlen von 1,2 bis 5. Die Summe der Bestandteile (B3) und (B4) beträgt 3 bis 12 Gew.-%.

**EP 0 377 807 A1**

## Phosphatfreies, flüssiges Waschmittel mit hoher Alkalität

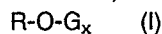
In gewerblichen Wäschereien anzuwendende Textilwaschmittel unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung erheblich von solchen, die üblicherweise im Haushalt verwendet werden. Einerseits wird in gewerblichen Betrieben regelmäßig mit enthärtetem, d.h. Ca- und Mg-freiem Wasser gearbeitet. Zum anderen enthalten die gewerblich angewendeten Mittel vielfach hochalkalische Buildersalze und Alkalien, wie Natriummetasilikat und Natriumhydroxid, die zwar vom Fachmann gefahrlos gehandhabt werden können, im Haushalt jedoch aus Sicherheitsgründen unangebracht sind. Diese hochalkalischen Bestandteile können ihrerseits mit den üblicherweise anwesenden Tensiden, insbesondere den Nonionics aus der Klasse der Alkylpolyglykolether, in Wechselwirkung treten und sie bei längerer gemeinsamer Lagerung mehr oder weniger zersetzen. Diese Probleme existieren insbesondere bei flüssigen Konzentraten und Produkten, die zum Ansetzen konzentrierter Stammlaugen (Stock-solutions) bestimmt sind und bei denen mangels einer räumlich Trennung von Tensid- und Alkalikomponente der zersetzende Einfluß besonders intensiv ist. Hochalkalische Flüssigprodukte und Stammlaugen haben vor pulverförmigen, gleichartig zusammengesetzten Mitteln den Vorzug, daß sie staubfrei und insbesondere automatisch dosiert werden können und somit keine Bedienungsprobleme aufwerfen.

Ein weiterer Aspekt ist eine möglichst weitgehende Verwendung von Tensiden, die aus natürlichen, d.h. nachwachsenden Rohstoffen erhältlich sind und sich durch eine vollständige und schnelle biologische Abbaufähigkeit im Abwasser auszeichnen.

Weiterhin sollen derartige Mittel im a Hauptwaschgang und während des Nachspülens keine störende Schaummengen entwickeln. Da übliche Entschäumer, wie Polysiloxane und Paraffinkohlenwasserstoffe beim Dispergieren in Flüssigwaschmitteln Wirkungsverluste erleiden bzw. im Falle der Polysiloxane durch Alkali zersetzt werden, muß die Tensidkomponente von sich aus schwach schäumend sein.

Gegenstand der Erfindung, mit der diese Probleme gelöst werden, ist ein flüssiges, wäßriges, phosphatfreies Waschmittelkonzentrat, enthaltend 5 bis 20 Gew.-% einer nichtionischen Tensidkomponente (A), 15 bis 40 Gew.-% einer Builderkomponente (B), bis 3 Gew.-% an sonstigen nicht tensidischen und nicht builderartigen Waschmittelbestandteilen sowie Wasser (Differenz bis 100 Gew.-%), dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten, bezogen auf das Waschmittel, wie folgt zusammengesetzt sind:

A1) 4 bis 20 Gew.-% eines Alkylglucosids der Formel I



mit R = C<sub>8-14</sub>-Alkylrest, G = Glucoserest und x = Zahlen von 1,2 bis 5,

A2) 0 bis 2 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids aus der Klasse der Alkylpolyglykolether mit C<sub>12-18</sub>-Alkylgruppen und 5 bis 9 Ethylenglykolethergruppen,

B1) 4 bis 20 Gew.-% Natriumhydroxid,

B2) 0,5 bis 12 Gew.-% Natriumsilikat der Zusammensetzung Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> = 1:1 bis 1:3,4

B3) 2 bis 12 Gew.-% Natrium-nitritotriacetat,

B4) 0 bis 3 Gew.-% Natriumsalz mindestens einer Phosphonsäure, mit der Maßgabe, daß der Anteil der Bestandteile (B3 + B4) 3 bis 12 Gew.-% beträgt.

Vorzugsweise beträgt der Gehalt der Mittel an den Einzelkomponenten

A1) 5 bis 12 Gew.-%

A2) 0,5 bis 1,5 Gew.-%

B1) 6 bis 15 Gew.-%

B2) 0,5 bis 3 Gew.-%

B3) 3 bis 10 Gew.-%

B4) 0,2 bis 2 Gew.-%

Die Komponente (A1) besteht aus Alkylglucosiden bzw. Alkyloligoglucosiden, wie sie beispielsweise aus den US-Patentschriften 35 47 828, 37 72 269 und 38 39 318 bekannt sind. Sie sind durch Umsetzung von Glucose oder depolymerisierter Stärke und Alkoholen mit C<sub>8-14</sub>-Alkylresten, ohne oder in Gegenwart von niederen Alkoholen oder Glykolen, wie Butanol oder Propylenglykol, sowie von sauren Acetalisierungs-Katalysatoren erhältlich. Als Fettalkohole werden bevorzugt aus nativen Fetten, wie Kokos- oder Palmkernfett, gewonnene Alkohole oder Alkoholgemische eingesetzt. Beispiele sind Octyl-, Decyl-, Lauryl- und Myristylalkohol sowie deren Gemische. Alternativ hierzu können auch Alkylglucoside eingesetzt werden, die sich von Oxoalkoholen ableiten und neben linearen Alkoholen auch in 2-Stellung methylverzweigte Alkohole im Gemisch enthalten bzw. eine gerade und/oder ungerade Anzahl von C-Atomen in der Alkylkette aufweisen.

Beispiele hierfür sind Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl- und Tridecylalkohol sowie deren Gemische untereinander. Vorzugsweise steht R für einen C<sub>8-12</sub>-Alkylrest, insbesondere für einen C<sub>8-10</sub>-

Alkylrest. Bei der Umsetzung der Glucose oder glucosehaltigen Stärkeabbauprodukte mit den Alkoholen kommt es in Gegenwart saurer Acetalisierungs-Katalysatoren zu einer teilweisen Oligomerisierung der Glucose, wobei sich Gemische aus Alkylmonoglucosiden und Alkyloligogucosiden bilden. Der Parameter x gemäß Formel I bezeichnet somit einen mittleren Oligomerisierungsgrad. Dieser soll vorzugsweise 1,3 bis 3 betragen. Derartige Gemische sind gemeint, wenn im Zusammenhang mit der Erfindung allgemein von Alkylglucosiden die Rede ist.

Von ihrer Herstellung her können die Alkylglucoside noch geringe Mengen an freiem Fettalkohol und Glucose enthalten. Vorzugsweise werden solche Alkylglucoside eingesetzt, deren Gehalt an Fettalkoholen weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 2 Gew.-% (bezogen auf Alkylglucosid) beträgt.

Fakultativ können die Mittel außer den Alkylglucosiden als Komponente (A2) noch nichtionische Tenside vom Typ der ethoxylierten Fettalkohole und Oxoalkohole mit 12 bis 18 C-Atomen und 5 bis 10 Ethylenpolykolethergruppen (EO) enthalten. Geeignet sind z.B. von Kokos-, Talg- oder Palmkernfettalkoholen abgeleitete Ethoxylate mit einem HLB-Wert von mehr als 12, beispielsweise von 13 bis 18, sowie entsprechende Ethoxylate von Oxoalkoholen mit 12 bis 16 C-Atomen und 6 bis 8 EO-Gruppen.

Die Builderkomponente besteht aus Natriumhydroxid (Bestandteil B1), Natriumsilikat (Bestandteil B2) und sequestrierend wirkenden polyanionischen Salzen, abgeleitet von Nitrilotriessigsäure (NTA) und ggf. Phosphonsäuren (Bestandteil B3 und B4).

Im Natriumsilikat kann das  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ -Verhältnis 1:1 (Metasilikat) bis 1:3,4 (Wasserglas) betragen. In Mitteln mit geringeren Anteilen an Natriumhydroxid wird im Interesse einer hohen Alkalität bevorzugt Metasilikat eingesetzt, während in Mitteln mit höheren Natriumhydroxid-Gehalten das Natriumsilikat überwiegend oder vollständig aus Wasserglas bestehen kann.

Das NTA liegt als Trinatriumsalz vor und wird auch in dieser Form der Mengenermittlung zugrunde gelegt. Insbesondere beträgt sein Anteil 5 bis 10 Gew.-%.

Als Phosphonat kommt in erster Linie das Natriumsalz der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) in Frage. Der Mengenermittlung wird das Tetranatriumsalz zugrunde gelegt. Brauchbar sind auch die Natriumsalze der Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP), Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTPMP) und deren höhere Homologen, jedoch ist EDTMP wegen ihrer z.Zt. ungeklärten Funktion im Abwasser weniger bevorzugt. Ihre Mengenermittlung basiert auf neutral reagierenden Natriumsalzen ( $\text{Na}_3$ -Salz bei ATMP,  $\text{Na}_5$ -Salz bei EDTMP,  $\text{Na}_6$ -Salz bei DTPMP). Die Summe der Komponenten B3 + B4 beträgt 3 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 11 Gew.-%.

Neben den vorgenannten Bestandteilen können die Mittel noch übliche, nicht als Tenside und Builder wirkende Waschmittelbestandteile enthalten. Hierzu zählen optische Aufheller in Anteilen bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,3 Gew.-%. Beispiele hierfür sind Derivate der Bis-(triazinylamino)-stilbendisulfonsäure, beispielsweise das Natriumsalz der 4,4'-Bis-(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure sowie der chlorierten Diphenyldistyryl-sulfonsäuren.

Weitere fakultative Bestandteile sind Enzyme, Duftstoffe, Farbstoffe, Hydrotrope und mit Wasser mischbare Lösungsmittel. Als Hydrotrope eignen sich z.B. Toluolsulfonat, Xylolsulfonat und Cumolsulfonat, jeweils in Form der Natriumsalze. Brauchbare Lösungsmittel sind beispielsweise Ethanol, Propanol, Isopropanol sowie Etheralkohole, wie Diglykol und  $\text{C}_{1-3}$ -Monoalkylether von  $\text{C}_{2-4}$ -Diolen. Die Hydrotrope können in Anteilen bis 6 Gew.-%, die Alkohole bzw. Etheralkohole in Anteilen bis 10 Gew.-% anwesend sein. Ferner können die Mittel Neutralsalze, wie Natriumsulfat und Natriumchlorid, als Begleitstoffe der eingesetzten Rohstoffe in untergeordneter Menge enthalten. Die Differenz bis 100 Gew.-% entfällt im wesentlichen auf Wasser.

Die Mittel sind haltbare, gießbare Flüssigkeiten, die sich sowohl zur automatischen Dosierung als auch zum Ansetzen von Vorratslösungen (Stammlaugen) eignen. Die Konzentrate sind bis zu Temperaturen von  $-10^\circ\text{C}$  noch flüssig und gegen Entmischen beständig. Ihre Anwendungskonzentration beträgt im allgemeinen 2 bis 10, vorzugsweise 3 bis 7 g/l.

50

### Beispiele

Es wurden Waschmittel folgender Zusammensetzung hergestellt. Im Alkylglucosid war R ein Gemisch von  $\text{C}_8-10$ -Alkylgruppen und  $x = 1,8$ , hergestellt nach der Methode der Direktsynthese.

55

Tabelle 1

Bestandteil	Beispiel				
	1	2	3	4	5
	(Mengenangaben in Gew.-%)				
Alkylglucosid	6	6	8	6	7
C <sub>12-15</sub> -Alkohol + 7EO	1	1	-	1	1
NaOH	10	12,5	15	6	13
Na <sub>2</sub> -SiO <sub>3</sub> 1:3,3	2	2	2	0,7	2,5
NTA (Na <sub>3</sub> -Salz)	8	8	8	6	5
HEDP (Na-Salz)	2	-	1	1	2,5
EDTMP (Na-Salz)	-	1	-	-	-
DTPMP (Na-Salz)	-	-	1	-	1
opt. Aufheller	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Na-Cumolsulfonat	-	-	-	4	-
Isopropanol	-	-	-	5	-
Wasser	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest

Eine Waschmaschine (Typ Frista<sup>(R)</sup>) wurde mit leicht verschmutzter Füllwäsche (einmal benutzte Bett- und Tischwäsche) und Testlappen mit folgenden Anschmutzungen beladen:

- A1 Staub-Wolf fett auf Baumwolle,
- A2 Blut-Milch-Tusche auf Baumwolle,
- A3 Blut auf Baumwolle,
- A4 Milchkakao auf Baumwolle,
- A5 Staub-Hautfett auf veredelter Baumwolle,
- A6 Staub-Hautfett auf Mischgewebe aus veredelter Baumwolle und Polyester,
- A7 Staub-Wolf fett auf Mischgewebe (wie A6).

Die Wäschemenge betrug 7,5 kg, die Wasserhärte 0 °dH, Normalprogramm (ohne Vorwäsche), Waschmittelkonzentration 4 g/l, 5 Minuten bei 40 °C und 15 Minuten bei 90 °C, dreimaliges Nachspülen, geringe Schaumentwicklung.

Die prozentuale Remission (gegen Weißstandard) wurde photometrisch ausgewertet. Die Zahlenwerte sind Mittelwerte aus 3 Parallelbestimmungen (Streuung 2 %). Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt. Zum Vergleich V wurde ein ähnlich zusammengesetztes Mittel des Handels (ohne Glucosid) herangezogen. Vergleichbar gute Waschergebnisse wurden auch erhalten, wenn anstelle des Alkylglucosids mit x = 1,8 solche mit x = 1,4 und x = 2,2 eingesetzt wurden.

Tabelle 2

Anschmutzung	% Remission				
	1	2	3	5	V
A1	75,9	73,2	73,1	73,8	71,5
A2	40,2	37,8	37,6	39,2	35,2
A3	83,5	82,4	82,6	82,7	78,2
A4	75,7	72,5	77,9	78,1	74,4
A5	58,6	54,6	52,0	53,8	48,1
A6	72,0	69,1	69,7	71,0	64,5
A7	58,9	56,0	53,6	58,1	49,3

1. Flüssiges, wäßriges, phosphatfreies Waschmittelkonzentrat enthaltend 5 bis 20 Gew.-% einer nichtionischen Tensidkomponente (A), 15 bis 40 Gew.-% einer Builderkomponente (B), bis 3 Gew.-% an sonstigen nicht tensidischen und nicht builderartigen Waschmittelbestandteilen sowie Wasser (Differenz bis 100 Gew.-%), dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten, bezogen auf das Waschmittel, wie folgt zusammengesetzt sind:
- A1) 4 bis 20 Gew.-% eines Alkylglucosids der Formel I  
 $R-O-G_x$  (I)  
 mit  $R = C_{8-14}$ -Alkylrest,  $G =$  Glucoserest und  $x =$  Zahlen von 1,2 bis 5,
- 10 A2) 0 bis 2 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids aus der Klasse der Alkylpolyglykoether mit  $C_{12-18}$ -Alkylgruppen und 5 bis 9 Ethylenglykoethergruppen,  
 B1) 4 bis 20 Gew.-% Natriumhydroxid,  
 B2) 0,5 bis 12 Gew.-% Natriumsilikat der Zusammensetzung  $Na_2O : SiO_2 = 1:1$  bis  $1:3,4$
- 15 B3) 2 bis 12 Gew.-% Natrium-nitilotriacetat,  
 B4) 0 bis 3 Gew.-% Natriumsalz mindestens einer Phosphonsäure, mit der Maßgabe, daß der Anteil der Bestandteile (B3 + B4) 3 bis 12 Gew.-% beträgt.
2. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an den Einzelkomponenten:  
 A1) 5 bis 12 Gew.-%  
 20 A2) 0,5 bis 1,5 Gew.-%  
 B1) 6 bis 15 Gew.-%  
 B2) 0,5 bis 3 Gew.-%  
 B3) 3 bis 10 Gew.-%  
 B4) 0,2 bis 2 Gew.-%
- 25 3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (1)  $R = C_{8-12}$ -Alkylreste und  $x$  Zahlen von 1,3 bis 3 bedeuten.
4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtionische Tensid gemäß Komponente (A2) einen HLB-Wert von 12 bis 18 aufweist.
5. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die  
 30 Komponente (B4) aus dem Natriumsalz der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure besteht.
6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B4) zusätzlich das Natriumsalz der Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure enthält.
7. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente (B3) 5 bis 10 Gew.-% beträgt.
- 35 8. Mittel nach Anspruch 5 bis 7, daß die Summe der Komponenten (B3 + B4) 6 bis 11 Gew.-% beträgt.

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	WO-A-8 706 949 (A.E. STALEY) * Insgesamt * ---	1	C 11 D 1/66 C 11 D 3/08 C 11 D 3/33
Y	EP-A-0 075 995 (PROCTER & GAMBLE) * Ansprüche 1-10 * ---	1	
Y	FR-A-2 540 511 (HENKEL) * Beispiele; Ansprüche * ---		
Y	US-A-3 721 633 (H.J. RANAUTO) * Spalte 6, Zeilen 68-75; Ansprüche * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 11 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10-04-1990	Prüfer GOLLER P.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		I : 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 andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
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			