



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 018 501 A1** 2006.10.26

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 018 501.0**

(22) Anmeldetag: **21.04.2005**

(43) Offenlegungstag: **26.10.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C11D 1/722** (2006.01)
C11D 1/825 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, 65929
Frankfurt, DE**

(72) Erfinder:

**Schimmel, Günther, Dr., 50374 Erftstadt, DE;
Scholz, Hans Jürgen, Dr., 63755 Alzenau, DE;
Himmrich, Johannes, Dr., 65817 Eppstein, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend Alkohol-Ethoxylat-Propoxylate**

(57) Zusammenfassung: Es werden Wasch- und Reinigungsmittel beschrieben, die als waschaktive Substanz Alkohol-Ethoxylat-Propoxylate enthalten, die durch Addition von Ethylenoxid und Propylenoxid an Fettalkohole erhalten werden, wobei die Anzahl der addierten Propylenoxid-Einheiten höher sein muss als die Anzahl der addierten Ethylenoxid-Einheiten.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von Alkohol-polyethoxylat-polypropoxylaten zur Herstellung schaumarmer Wasch- und Reinigungsmittel mit verbessertem Reinigungsvermögen gegenüber ölig-fettigen Verschmutzungen und Flecken.

Stand der Technik

[0002] Der Einsatz von Alkoholalkoxylaten als nichtionisches Tensid in Wasch- und Reinigungsmittel ist bekannt. In der Schrift „Comunicaciones presentadas a la Jornadas del Comité Español de la Detergencia (1989), 20, 45-61, CODEN: CJCDD7; ISSN: 0212-7466 werden Alkoholethoxylate als schaumarme Tenside, sowie das gute Schmutzablösevermögen von Alkohol-polyethoxylat-polypropoxylaten mit hohem EO-Gehalt beschrieben. In EP694606 werden Reinigungsmittel für harte Oberflächen beansprucht, enthaltend Fettalkoholethoxylatpropoxylate mit 1 bis 10 EO- und 1 bis 10 PO-Einheiten als schaumunterdrückendes Mittel.

[0003] An moderne Wasch- und Reinigungsmittel werden hohe Ansprüche gestellt. Sie müssen neben einem guten und raschen Reinigungsvermögen gegenüber Schmutz und Fett, anwendungsfreundlich sein, auch bei geringen Waschttemperaturen eine hohe Waschleistung zeigen, sich schonend gegenüber Farben und Textilfasern verhalten, aber auch umweltverträglich sein.

Aufgabenstellung

[0004] Aufgabe war milde, schaumarme Tenside bereitzustellen, die ein verbessertes Wasch- und Reinigungsvermögen zeigen, gut formulierbar und verarbeitbar sind und auch bei geringen Waschttemperaturen und geringem Wassereintrag nicht zur Gelbildung neigen.

[0005] Es wurde überraschend gefunden, dass diese Aufgabe gelöst wird durch Alkohol-Ethoxylat-Propoxylate, die dadurch gekennzeichnet sind, dass der Propoxylat-Gehalt größer ist als der Ethoxylat-Gehalt.

[0006] Gegenstand der Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Alkohol-Ethoxylat-Propoxylate der Formel 1

R^1-A-OR^2 (1)

worin

R^1 C_6-C_{30} -Alkyl oder C_6-C_{30} -Alkenyl,

A eine Gruppe der Formel

$-(OC_2H_4)_x-(OC_3H_6)_y-$ oder $-(OC_3H_6)_y-(OC_2H_4)_x-$,

[0007] R^2 Wasserstoff oder C_1-C_8 -Alkyl, x eine Zahl von 1 bis 10 und y eine Zahl von 2 bis 12 bedeuten, mit der Maßgabe, dass der Wert des Index y stets höher ist als der Wert des Index x.

[0008] R^1 ist eine lineare oder verzweigte Alkyl- bzw. Alkenylgruppe und enthält bevorzugt 12 bis 22, insbesondere 12 bis 18 C-Atome. R^2 ist bevorzugt Wasserstoff, kann aber auch Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl oder n-Octyl bedeuten.

[0009] Die Verbindungen der Formel 1 können eine enge Homologenverteilung des Ethylenoxides bzw. Propylenoxids („Narrow Range Ethoxylates-Propoxylates“) oder eine breite Homologenverteilung des Ethylenoxides bzw. Propylenoxids („Broad Range Ethoxylates-Propoxylates“) aufweisen.

[0010] Für den Gehalt an Ethylenoxid (Index x) sind folgende Bereiche bevorzugt: 1 bis 8, 2 bis 6, 2 bis 4. Für den Gehalt an Propylenoxid (Index y) sind folgende Bereiche bevorzugt: 2 bis 10, 3 bis 7 und 4 bis 6. Die Summe der Zahlen für x und y beträgt vorzugsweise 3 bis 14, 4 bis 13 und 5 bis 12. Wesentlich ist, dass im Einzelfall der Wert für den Index y größer sein muss als der Wert für den Index x. Die EO- bzw. PO-Einheiten können statistisch verteilt oder blockartig angeordnet sein, letztere Variante ist bevorzugt.

[0011] Die angegebenen Ethoxylierungsgrade bzw. Propoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können.

[0012] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, ein oder mehrere Alkohol-Ethoxylat-Propoxylate gemäß der Formel 1, wobei R^1 für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, bevorzugt einen linearen oder verzweigten Rest aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, sowie deren technische Mischungen darstellt, die z.B. bei Hochdruckhydrierungen 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, z.B. aus Lauryl-, Kokos-, Palmfett, Palmkern-, Stearyl-, Isostearyl-, Oleyl-, Capron-, Capryl-, Caprin-, 2-Ethylhexyl-, Isotridecyl-, Myristyl-, Cetyl-, Elaidyl-, Petroselinyl-, Arachyl-, Gadoyleyl-, Behenyl-, Erucyl-, Brassidylalkohol oder aus synthetischen Alkoholen, beispielsweise Guerbetalkohol.

[0013] A eine Gruppe der Formel $-(OC_3H_6)_y-(OC_2H_4)_x-$ bedeutet, der Index x für eine Zahl von 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 8, besonders bevorzugt von 2 bis 6 und außerordentlich bevorzugt von 2 bis 4, der Index y für eine Zahl von 1 bis 12, bevorzugt 2 bis 10, besonders bevorzugt von 3 bis 7 und außerordentlich bevorzugt von 4 bis 6 steht und die Summe der Zahlen $x + y$ im Bereich von 2 bis 20, bevorzugt 3 bis 14, besonders bevorzugt 4 bis 13 und außerordentlich bevorzugt 5 bis 12 liegt und R^2 für Wasserstoff steht.

[0014] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, ein oder mehrere Alkohol-Ethoxylat-Propoxylate gemäß der Formel 1, wobei R^1 eine lineare, oder verzweigte Alkylgruppe mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, oder Gemische hiervon, bevorzugt eine $C_{12/15}$ -Alkylgruppe, A eine Gruppe der Formel $-(OC_3H_6)_y-(OC_2H_4)_x-$, der Index x eine Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2, der Index y eine Zahl von 4 bis 10, bevorzugt 4 bis 8, besonders bevorzugt von 5 bis 7 und außerordentlich bevorzugt 5 bedeutet und die Summe der Zahlen $x + y$ im Bereich von 5 bis 14, bevorzugt 6 bis 10, besonders bevorzugt 7 bis 9 und außerordentlich bevorzugt 7 bis 8 liegt und R^2 für Wasserstoff steht.

[0015] In einer außergewöhnlich bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittel- und Reinigungsmittel ein $C_{12/15}$ -Alkoholpropoxylatethoxylat mit 5 Propoxygruppen und 2 Ethoxygruppen, wobei die EO- und PO-Einheiten blockartig angeordnet sind, hergestellt durch Propoxylierung von Oxoalkohol mit 5 moläquivalenten PO und anschließend Ethoxylierung des $C_{12/15}$ -Fettalkoholpropoxylats (5 PO) mit 2 Moläquivalenten EO. Dieses erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzte Fettalkoholpropoxylatethoxylat ist unter dem Handelsnamen [®]Genapol EP 2552 der Fa. Clariant GmbH erhältlich.

[0016] In einer weiteren außergewöhnlich bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittel- und Reinigungsmittel C_6 - C_{14} -Alkoholpropoxylatethoxylate mit 2 bis 6 mol EO und 4 bis 8 mol PO. Diese Produkte sind unter den Handelsnamen [®]Genapol EP 6068, 2424, 2445 der Fa. Clariant GmbH erhältlich.

[0017] Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt werden Verbindungen gemäß der Formel 1, deren Schmelzpunkt unterhalb von $+10^\circ\text{C}$, bevorzugt unterhalb von $+3^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt unter 0°C , insbesondere bevorzugt unter -10°C liegt.

[0018] Die erfindungsgemäß in Waschmittel eingesetzten Alkohol-Ethoxylat-Propoxylate lassen sich nach bekannten Methoden durch Ethoxylierung und Propoxylierung der entsprechenden Alkohole der Formel R^1 -OH herstellen. Dabei wird der Fettalkohol bzw. Oxoalkohol vorgelegt, mit 50%iger NaOH alkalisiert und anschließend bei ca. 130°C nacheinander propoxyliert, dann ethoxyliert bzw. ethoxyliert, dann propoxyliert und nach Reaktionsende, beispielsweise mit Isononansäure auf einem pH von 6 bis 8 eingestellt. Man erhält auf diese Weise die Verbindungen der Formel 1 mit $R^2=\text{H}$. Für den Fall, dass R^2 Alkyl bedeuten soll, werden die Verbindungen der Formel 1 mit $R^1=\text{H}$ in an sich bekannter Weise mit einem Alkohol der Formel R^2 -OH verethert.

[0019] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können in fester Form als Pulver, Granulat, Tablette oder in flüssiger Form als wässrige, wässrig/organische, wässrig/alkoholische oder organische Formulierungen vorliegen. Weitere Ausführungsformen können sein: Emulsionen, Dispersionen, Gele und Suspensionen.

[0020] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend die oben genannten Alkohol-Ethoxylat-Propoxylate können unterschiedlicher Art sein. Bevorzugt sind feste Waschmittel, insbesondere Vollwaschmittel für die weiße und bunte Wäsche und Feinwaschmittel für die Maschine und für die Handwäsche. Ebenso bevorzugt sind Flüssigwaschmittel, Geschirrspülmittel für die Maschine, Handgeschirrspülmittel, flüssigen Allzweckreiniger, Badreiniger, Glasreiniger, und Bodenreiniger.

[0021] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind feste Waschmittel, als Pulverwaschmittel, Gra-

nulatwaschmittel oder in Form von Tabletten, enthaltend die oben genannten Alkohol-Ethoxylat-Propoxylate in Gewichtsmengen von 0,5 bis 10%, bevorzugt 1 bis 8%, besonders bevorzugt 3 bis 7%.

[0022] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind flüssige Waschmittel, enthaltend die oben genannten Fettalkoholethoxylatpropoxylate in Gewichtsmengen von 0,5 bis 10%, bevorzugt 1 bis 8%, besonders bevorzugt 3 bis 6%.

[0023] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Handgeschirrspülmittel, enthaltend die oben genannten Fettalkoholethoxylatpropoxylate in Gewichtsmengen von 0,5 bis 10%, bevorzugt 1 bis 7%, besonders bevorzugt 1 bis 5%.

[0024] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Allzweckreiniger, enthaltend die oben genannten Fettalkoholethoxylatpropoxylate in Gewichtsmengen von 0,5 bis 10%, bevorzugt 1 bis 7%, besonders bevorzugt 1 bis 5%.

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungsmittel ein weiteres nichtionisches Tensid aus der Klasse der Alkoholethoxylate und/oder nicht erfindungsgemäße Alkohol-EO/PO-Addukte mit hohem EO-Gehalt und geringem PO-Gehalt.

[0026] Als Alkoholethoxylate kommen Fettalkohol- oder Oxoalkoholethoxylate der Formel 2 in Betracht,



wobei

R¹ für eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 1 bis 50, bevorzugt 4 bis 25, besonders bevorzugt 4 bis 20 steht.

[0027] Beispiele sind die Addukte von durchschnittlich 1 bis 50, bevorzugt 4 bis 25, besonders bevorzugt 4 bis 20 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, 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 Addukte von 4 bis 25 Mol Ethylenoxid an technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol. Unter diese Tensidklasse fallen die GenapolTM-Marken der Clariant GmbH.

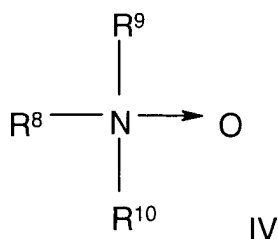
[0028] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können zusätzlich auch Alkohol-EO/PO-Addukte mit hohem EO-Gehalt und geringem PO-Gehalt enthalten.

[0029] Beispiele sind die Addukte von durchschnittlich 1 bis 50, bevorzugt 4 bis 25, besonders bevorzugt 4 bis 20 Mol Ethylenoxid und 1 bis 20, bevorzugt 2 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 6 Mol Propylenoxid an die oben genannten Fettalkohol oder Oxoalkohole.

[0030] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können weitere Tenside nichtionischer, anionischer, kationischer oder amphoterer Natur sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in unterschiedlichen Mengen enthalten.

[0031] Als weitere nichtionische Tenside kommen in Frage 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.

[0032] Des Weiteren können semipolare nichtionische Tenside, beispielsweise Aminoxide der Formel IV



eingesetzt werden, worin R^8 eine Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkylphenolgruppe oder Mischungen hiervon darstellt mit einer Kettenlänge von 8 bis 22 Kohlenstoffatome; R^9 ist eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hiervon; R^{10} ist eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Polyethylenoxidgruppe mit 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten. Die R^{10}/R^9 -Gruppen können miteinander über ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom verbunden sein und somit einen Ring bilden.

[0033] Diese Aminoxide umfassen besonders C_{10} - C_{18} -Alkyldimethylaminoxide und C_8 - C_{12} -Alkoxyethyl-Dihydroxyethylaminoxide.

[0034] Anstelle oder zusätzlich zu den nichtionischen Tensiden können die erfindungsgemäßen Mischungen auch anionische Tenside enthalten.

[0035] 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.

[0036] Bevorzugt sind sekundäre Alkansulfonate. Sekundäre Alkansulfonate sind Tenside der Formel $\text{R-SO}_3\text{M}$, deren Alkylgruppe R gesättigt oder ungesättigt, linear oder verzweigt ist und die auch Hydroxylgruppen tragen können, wobei die endständigen Kohlenstoffatome der Alkylkette keine Sulfonatgruppe aufweisen.

[0037] Bevorzugt sind sekundäre Alkansulfonate mit linearen Alkylgruppen mit 9 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 13 bis 17 Kohlenstoffatomen. Gegenion M kann Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono-, Di- oder Tri-Alkanol-Ammonium, Calcium-, Magnesiumion oder Mischungen daraus sein. Bevorzugt sind Natriumsalze der sekundären Alkansulfonate.

[0038] In Betracht kommen auch Alkylestersulfonate. Alkylestersulfonate stellen lineare Ester von C_8 - C_{20} -Carboxylsäuren (d.h. Fettsäuren) dar, die durch SO_3 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.

[0039] Ebenso kommen Alkylsulfate und Alkylethersulfate zum Einsatz. Alkylsulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel ROSO_3M , worin R bevorzugt einen C_{10} - C_{24} -Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 10 bis 20 C-Atomen, besonders bevorzugt einen C_{12} - C_{18} -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. M ist Wasserstoff oder ein Kation, z.B. ein Alkalimetallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium) oder Ammonium oder substituiertes Ammonium, z.B. ein Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammoniumkation oder ein quaternäres Ammoniumkation, wie Tetramethylammonium- und Dimethylpiperidiniumkation und quaternäre Ammoniumkationen, abgeleitet von Alkylaminen wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und deren Mischungen. Alkylketten mit C_{12} - C_{16} sind dabei bevorzugt für niedrige Waschttemperaturen (z.B. unter ca. 50°C) und Alkylketten mit C_{16} - C_{18} bevorzugt für höhere Waschttemperaturen (z.B. oberhalb ca. 50°C).

[0040] Die Alkylethersulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel $\text{RO(A)}_m\text{SO}_3\text{M}$, worin R einen unsubstituierten C_{10} - C_{24} -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 10 bis 24 C-Atomen, bevorzugt einen C_{12} - C_{20} -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, besonders bevorzugt einen C_{12} - C_{18} -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. A ist eine Ethoxy- oder Propoxyeinheit, m ist eine Zahl von größer als 0, typischerweise zwischen ca. 0,5 und ca. 6, besonders bevorzugt zwischen ca. 0,5 und ca. 3 und M ist ein Wasserstoffatom oder ein Kation wie z.B. ein Metallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, etc.), Ammonium oder ein substituiertes Ammoniumkation. Beispiele für substituierte Ammoniumkationen sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethylammonium- und quaternäre Ammoniumkationen wie Tetramethylammonium und Dimethylpiperidiniumkationen, sowie solche, die von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Mischungen davon und ähnliche, abgeleitet sind. Als Beispiele seien genannt C_{12} - C_{18} -Alkyl-polyethoxylat-(1,0)-sulfat, C_{12} - C_{18} -Alkylpolyethoxylat (2,25)sulfat, C_{12} - C_{18} -Alkyl-polyethoxylat (3,0)sulfat, C_{12} - C_{18} -Alkylpolyethoxylat (4,0)sulfat, wobei das Kation Na-

trium oder Kalium ist.1

[0041] Andere anionische Tenside die nützlich für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln sind, sind C_8 - C_{24} -Olefinsulfonate, sulfonierte Polycarboxylsäuren, hergestellt durch Sulfonierung der Pyrolyseprodukte von Erdalkalimetallcitrat, wie z.B. beschrieben im britischen Patent GB 1,082,179, Alkylglycerinsulfate, Fettacylglycerinsulfate, Oleylglycerinsulfate, Alkylphenolethersulfate, 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 Tallölarharze und Tallölarharzsäuren 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.

[0042] 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.

[0043] Weitere bevorzugte amphotere Tensid 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

[0044] Die Wasch- und Reinigungsmittel enthalten, je nach Anwendungszweck, neben den genannten Tensiden noch die jeweils spezifischen Hilfs- und Zusatzstoffe beispielsweise Builder, Salze, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, optische Aufheller, Komplexbildner, Vergrauungsinhibitoren, Lösungsvermittler, saure Additive, Enzyme, Verdickungsmittel, Konservierungsmittel, Duft- und Farbstoffe, Perlglanzmittel, Schauminhibitoren, Sequestriermittel.

[0045] 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.

[0046] Die erfindungsgemäßen Mittel können als Schauminhibitoren Fettsäurealkylesteralkoxylate, Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure, enthalten. Mit Vorteil können auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet werden, z.B. solche aus Silikonöl, Paraffinöl oder Wachsen. Vorzugsweise sind Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche oder dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

[0047] 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.

[0048] 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.

[0049] 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 verzweigtes 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.

[0050] Weitere geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Triacetin (Glycerintriacetat) und 1-Methoxy-2-propanol.

[0051] Als Verdickungsmittel werden bevorzugt gehärtetes Rizinusöl, Salze von langkettigen Fettsäuren, vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titan-Stearate oder die Natrium und/oder Kalium-Salze der Behensäure, sowie Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon eingesetzt.

[0052] 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.

[0053] Als saure Additive 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, Oligoxa Mono- und Dicarbonsäuren, Fumarsäure, Retinoesäure, aliphatische und organische Sulfonsäuren, Benzoesäure, Kojisäure, Fruchtsäure, Äpfelsäure, Gluconsäure, Galacturonsäure, saure Pflanzen- und/oder Fruchtextrakte und deren Derivate.

[0054] 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 Gew.-% eingesetzt werden.

[0055] Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure.

[0056] Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht.

[0057] Als Salze bzw. Stellmittel kommen beispielsweise Natriumsulfat, Natriumcarbonat oder Natriumsilikat (Wasserglas) zum Einsatz.

[0058] Als typische Einzelbeispiele für weitere Zusatzstoffe sind Natriumborat, Stärke, Saccharose, Polydextrose, Stilbenverbindungen, Methylcellulose, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, Seifen und Silicone zu nennen.

[0059] 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.

Ausführungsbeispiel

[0060] Die nachfolgenden Beispiele und Anwendungen sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf zu beschränken (bei allen Prozentangaben handelt es sich um Gew.-%).

Beispiel 1: festes Vollwaschmittel mit C₁₂₋₁₅-Oxoalkoholethoxylat (8 EO)

Marlon ARL	13,0
Genapol OA 080	5,9
Natriumstearat	2,0
Wacker ASP 15	5,0
Zeolith A	36,8
Soda	13,4
Sokalan CP5	5,9
3 NaG	3,8
Tylose CR 1500 P2	1,5
Dequest 2066	3,5
Tinopal DMS hochkonz.	0,3
Natriumsulfat	8,5
Termamyl 60T	0,2
Savinase 6,0T	0,2

Beispiel 2: festes Vollwaschmittel mit C₁₂₋₁₅-Oxoalkoholethoxy(8 EO)propoxylat (4 PO)

Marlon ARL	13,0
Genapol EP 2584	5,9
Natriumstearat	2,0
Wacker ASP 15	0,0
Zeolith A	36,8
Soda	13,4
Sokalan CP5	5,9
3 NaG	3,8
Tylose CR 1500 P2	1,5
Dequest 2066	3,5
Tinopal DMS hochkonz.	0,3
Natriumsulfat	8,5
Termamyl 60T	0,2
Savinase 6,0T	0,2

Beispiel 3: festes Vollwaschmittel mit C₁₂₋₁₅-Oxoalkoholethoxy(2 EO)propoxylat(5 PO)

Marlon ARL	13,0
Genapol EP 2552	5,9
Natriumstearat	2,0
Wacker ASP 15	0,0
Zeolith A	36,8
Soda	13,4
Sokalan CP5	5,9
3 NaG	3,8
Tylose CR 1500 P2	1,5
Dequest 2066	3,5
Tinopal DMS hochkonz.	0,3
Natriumsulfat	8,5
Termamyl 60T	0,2
Savinase 6,0T	0,2

Herstellung:

I Zeolith, Natriumstearat, Wacker ASP 15, Soda, 3 NaG, und Tylose wurde im Lödige-Mischer bei Raum-

temperatur vorgelegt und 15 Minuten gemischt.

II Genapol OA 080 bzw Genapol EP 2552 bzw Genapol 2584 wurde bei 70°C aufgeschmolzen und auf I aufgesprüht. Wacker ASP 15 wurde bei Raumtemperatur auf I aufgesprüht

III Dequest 2066 wurde bei RT auf II aufgesprüht.

IV Vermischen von Tinopal DMS-X mit Natriumsulfat im Multimixer.

V Zugabe zu IV unter Rühren

VI Zugabe von Marlon ARL, Termamyl und Savinase.

Waschbedingungen:

Waschmaschine:	Miele Novotronic W927 WPS
Ballastgewebe:	3,0 kg; (2 × Betttücher 1,50 × 2,60 m, 4 × Kopfkissen 0,80 × 0,80 m, Standardgewebe nach ISO 2267)
Prüfverfahren:	Einlaugenverfahren
Wasserhärte:	15° d Härte
Temperatur:	40°C
Waschzyklus:	3-fach
Dosierung:	130 g tel quel
Anschmutzungen:	Fleckenmonitor Empa 102

Waschergebnisse

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Erde	25,7	36,1	43,3
Fett rot eingefärbt	30,0	32,9	38,0
Baby-food	27,2	27,0	29,8
Tonerde	23,4	23,9	26,4
Butter	40,7	41,2	44,1
Motorenöl	28,5	31,5	36,0
Lippenstift	20,8	24,2	31,6
Make-up	11,5	11,1	14,7
Pigment/Wollfett	13,3	15,2	21,6
Pigment/Hautfett	19,6	20,8	24,2

Remissionsdifferenz gegen ungewaschen

[0061] Die Ergebnisse zeigen ein deutlich verbessertes Waschvermögen von C_{12/15}-Oxoalkoholethoxylat(2 EO)-propoxylat(5 PO) im Vergleich zu C_{12/15}-Oxoalkoholethoxylat(8 EO) und im Vergleich zu C_{12/15}-Oxoalkoholethoxylat(8 EO)-propoxylat(4 PO). Beim Einsatz von EO/PO-Fettalkoholalkoxylaten kann auf den Entschäumer Wacker ASP 15 verzichtet werden.

Beispiel 4: Flüssigwaschmittel

A Kaliumhydroxid	1,5
Edenor KPK 1218	5,5
B Wasser	ad 100
C Hostapur SAS 60	8,7
D Genapol EP 2552	10,1
1,2-Propandiol	1,0

Herstellung:

- I Zugabe von KOH zu Edenor KPK 1218
- II Zugabe von B zu I unter Rühren bei ca. 30°C
- III Erwärmen von C auf ca. 60°C
- IV nacheinander Zugabe der Komponenten von D zu III

Beispiel 5: Geschirrspülmittel

A Wasser, dest.	18,0%
Ethanol	2,8%
B ®Hostapur SAS 60	20,0%
®Genapol LRO liquid	42,9%
®Genapol EP 2552	3,0%
®Genagen CAB 44	13,3%
Parfüm, Farbstoff, Konservierungsmittel	q.s.

Herstellung:

Nacheinander Lösen der Komponenten B in A unter Rühren

Beispiel 6: Allzweckreiniger

A Wasser, dest.	87,0%
B ®Hostapur SAS 60	3,3%
®Genapol EP 2552	4,0%
C Natriumcumolsulfonat (c = 40%)	5,0%
Tri-Natriumcitrat	0,7%

Herstellung

- I Lösen der Komponenten B in A unter Rühren
- II Zugabe von C zu I

INCI-Bezeichnung der eingesetzten Handelsprodukte

Marlon ARL	Lineares Natrium-alkylbenzolsulfonat
Genapol OA 080	C _{12/15} -Oxoalkohol 8 EO-Addukt
Genapol EP 2552	C _{12/15} -Oxoalkohol 5 PO-2 EO Addukt
Genapol EP 2584	C _{12/15} -Oxoalkohol 4 PO-8 EO Addukt
Wacker ASP 15	Polydimethylsiloxan + Füllstoff auf anorg./org. Träger
Sokalan CP5	Copolymer auf Basis von: Maleinsäure, Acrylsäure, Natrium Salz
3 NaG	Natrium silikat
Tylose CR 1500 P2	Natrium-Carboxymethylcellulose
Dequest 2066	Diethylentriamin-penta(Methylenphosphonsäure), Natrium Salz
Tinopal DMS hochkonz.	Bis-(triazinylamino)-stilbene disulfonic acid derivative
Termamyl 60T	Alpha-Amylase (bacterial)
Savinase 6,0T	Protease (Subtilisin)
Edenor KPK 1218	Fettsäure
Hostapur SAS 60	sekundäres Alkylsulfonat

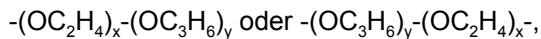
Patentansprüche

1. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Alkohol-Ethoxylat-Propoxylate der Formel (1)



(1)

worin R^1 C_6 - C_{30} -Alkyl oder C_6 - C_{30} -Alkenyl,
A eine Gruppe der Formel



R^2 Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl, x eine Zahl von 1 bis 10 und y eine Zahl von 2 bis 12 bedeuten, mit der Maßgabe, dass der Wert des Index y stets höher ist als der Wert des Index x.

2. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend ein oder mehrere Alkohol-Ethoxylat-Propoxylate gemäß der Formel 1 in Anspruch 1, wobei

R^1 eine lineare Alkylgruppe mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, bevorzugt einen linearen oder verzweigten Rest aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, sowie deren technische Mischungen bedeutet,

A eine Gruppe der Formel $-(OC_3H_6)_y-(OC_2H_4)_x$ bedeutet, der Index x für eine Zahl von 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 8, besonders bevorzugt von 2 bis 6 und außerordentlich bevorzugt von 2 bis 4, der Index y für eine Zahl von 2 bis 12, bevorzugt 2 bis 10, besonders bevorzugt von 3 bis 7 und außerordentlich bevorzugt von 4 bis 6, steht und die Summe der Zahlen x + y im Bereich von 2 bis 20, bevorzugt 3 bis 14, besonders bevorzugt 4 bis 13 und außerordentlich bevorzugt 5 bis 12 liegt und R^2 für Wasserstoff steht.

3. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend ein oder mehrere Alkohol-Ethoxylat-Propoxylate gemäß der Formel 1 in Anspruch 1, wobei R^1 eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, oder Gemische hiervon, bevorzugt eine $C_{12/15}$ -Alkylgruppe, A eine Gruppe der Formel $-(OC_3H_6)_y-(OC_2H_4)_x$, der Index x eine Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2, der Index y eine Zahl von 4 bis 10, bevorzugt 4 bis 8, besonders bevorzugt von 5 bis 7 und außerordentlich bevorzugt 5 bedeutet und die Summe der Zahlen x + y im Bereich von 5 bis 14, bevorzugt 6 bis 10, besonders bevorzugt 7 bis 9 und außerordentlich bevorzugt 7 bis 8 liegt und R^2 für Wasserstoff steht.

4. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkohol-Ethoxylat-Propoxylat der Formel 1 ein $C_{12/15}$ -Alkoholpropoxylatethoxylat mit 5 Propoxygruppen und 2 Ethoxygruppen, wobei die EO- und PO-Einheiten blockartig angeordnet sind, ist.

5. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkohol-Ethoxylat-Propoxylat der Formel 1 einen Schmelzpunkt unterhalb von $+10^\circ\text{C}$, bevorzugt unterhalb von $+3^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt unter 0°C , insbesondere bevorzugt unter -10°C aufweist.

6. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie in fester Form als Pulver, Granulat, Tablette oder in flüssiger Form als wässrige, wässrig/organische, wässrig/alkoholische oder organische Formulierungen vorliegen.

7. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als feste Waschmittel, insbesondere Vollwaschmittel, als Feinwaschmittel, als Flüssigwaschmittel, Geschirrspülmittel für die Maschine, Handgeschirrspülmittel, flüssigen Allzweckreinigern, Badreiniger, Glasreiniger oder Bodenreiniger vorliegen.

8. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als feste Waschmittel vorliegen und die Alkohol-Ethoxylat-Propoxylate der Formel 1 in Gewichtsmengen von 0,5 bis 10%, bevorzugt 1 bis 8%, besonders bevorzugt 3 bis 7% enthalten.

9. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als flüssige Waschmittel vorliegen und die Fettalkoholethoxylatpropoxylate der Formel (1) in Gewichtsmengen von 0,5 bis 10%, bevorzugt 1 bis 8%, besonders bevorzugt 3 bis 6% enthalten.

10. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Allzweckreiniger vorliegen und die Fettalkoholethoxylatpropoxylate der Formel 1 in Gewichtsmengen von 0,5 bis 10%, bevorzugt 1 bis 7%, besonders bevorzugt 1 bis 5% enthalten.

11. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein weiteres nichtionisches Tensid aus der Klasse der Alkoholethoxylate und/oder nicht erfindungsgemäße Alkohol-EO/PO-Addukte mit hohem EO-Gehalt und geringem PO-Gehalt enthalten.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen