

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89118133.1**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C11D 1/83 , C11D 3/20 ,**  
**C11D 3/37**

22 Anmeldetag: **29.09.89**

30 **Priorität: 07.10.88 DE 3814181**

43 **Veröffentlichungstag der Anmeldung:**  
**18.04.90 Patentblatt 90/16**

84 **Benannte Vertragsstaaten:**  
**ES GR**

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

72 **Erfinder: Wilsberg, Heinz-Manfred**  
**Am Falder 87**  
**D-4000 Düsseldorf 13(DE)**

54 **Flüssiges Waschmittel.**

57 **Das Schaumverhalten flüssiger Waschmittel mit einem Gehalt an nichtionischen und anionischen Tensiden wird durch eine Kombination aus schaumregulierenden Seifen und Silikonen eingestellt, wobei vorzugsweise die Seife im Überschuß eingesetzt wird.**

**EP 0 363 763 A1**

## Flüssiges Waschmittel

Waschmittel, die zum Waschen in automatischen Waschmaschinen verwendet werden, müssen im Schaumverhalten so eingestellt werden, daß es während des Waschprozesses nicht zum Übersäumen der Maschine kommt und der Schaum beim Spülen auch wieder ausreichend gut aus den Textilien ausgespült wird. Sowohl bei pulverförmigen als auch flüssigen Waschmitteln läßt sich das Schaumverhalten mit Hilfe von Seifen auf das gewünschte Niveau einstellen. Bei flüssigen Waschmitteln hat dies allerdings den Nachteil, daß mit zunehmendem Seifenanteil auch die Viskosität weit über das gewünschte Maß hinaus ansteigt. Um die Viskosität dann wieder auf den gewünschten Wert zu reduzieren, ist es in der Regel notwendig, Lösungsmittel, wie z. B. Ethanol oder Propylenglykol oder hydrotrope Substanzen, einzusetzen, was für den Fall eines Zusatzes brennbarer Lösungsmittel mit dem Nachteil einer Flammpunktniedrigung verbunden ist.

Eine andere Möglichkeit der Schaumdämpfung besteht in der Verwendung von Silikon- oder Praffinentschäumern. Mit diesen Entschäumertypen läßt sich zwar der Schaum während des Waschprozesses auf ein nahezu beliebiges Niveau einstellen, aber der Schaum läßt sich schlecht ausspülen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß ein flüssiges Waschmittel mit den gewünschten Schaumeigenschaften als Schaumregulatoren eine Kombination aus Seife und Silikonen enthält. Erfindungsgemäß zusammengesetzte Waschmittel weisen nicht nur die erforderliche mäßige Schaumentwicklung bei der Maschinenwäsche und die kräftige Schaumentwicklung bei der Handwäsche auf, sondern der gebildete Schaum läßt sich sowohl bei der Maschinenwäsche als auch bei der Handwäsche in den sich anschließenden Spülvorgängen mit Wasser leicht herauspülen. Die zu einer eventuell erforderlichen Viskositätskorrektur erforderlichen Lösungsmittelmengen sind viel geringer als ohne Einsatz der erfindungsgemäßen Schaumregulatoren; in vielen Fällen werden überhaupt keine Lösungsmittel benötigt. Die erfindungsgemäße Kombination von Seife und Silikonen als Schaumregulator für die Flüssigwaschmittel der vorliegenden Patentanmeldung gestattet es, das gewünschte Schaumverhalten mit sehr viel weniger Seife einzustellen als normalerweise bei den Waschmitteln des Standes der Technik für die Schaumregulierung erforderlich ist. Das gewünschte Schaumverhalten wird durch ein Gewichtsverhältnis von Seife zu Silikon im Bereich von 100 : 1 bis 2 : 1, insbesondere im Bereich von 15 : 1 bis 8 : 1 erreicht. Die zur Schaumregulierung verwendete Seifen sind vorzugsweise Kalium-, Monoethanolamin- oder Triethanolaminsalze, und insbesondere Natriumsalze von Fettsäuren mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen. Die Fettsäuren können synthetischen oder natürlichen Ursprungs sein und sowohl gesättigt als auch ungesättigt sein. Eine besonders gut geeignete Seife ist beispielsweise das Natriumsalz eines Fettsäuregemisches mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen.

Die zur Schaumregulierung verwendeten Silikone sind emulgierte Organopolysiloxane, die im Gemisch mit 1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Silikon, einer feinteiligen, vorzugsweise silanierten Kieselsäure sowie einem Emulgiermittel vorliegen, womit eine homogene Verteilung des Organopolysiloxans in Wasser beziehungsweise im wasserhaltigen Gemisch der übrigen Waschmittelbestandteile bewirkt wird. Brauchbar sind insbesondere Dimethylpolysiloxane, die im Gemisch mit silanierter Kieselsäure und nichtionogenen Emulgatoren vorliegen. Geeignete Emulgatoren sind zum Beispiel Polyglykolether, die durch länger-kettige Alkohole, Alkylphenole, Fettsäuren und Fettsäureamide substituiert sind. Auch höhermolekulare unsubstituierte Polyglykolether sowie Blockpolymere aus Polyethylenglykol und Polypropylenglykol und Gemische der vorgenannten Emulgatoren sind geeignet. Im allgemeinen sind die Gemische aus Dimethylpolysiloxan, Kieselsäure und Emulgator als bereits fertig konfektionierte Produkte im Handel.

Die als Schaumregulator verwendete Kombination aus Seife und Silikon liegt in dem Waschmittel in einer Konzentration von 0,5 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 1 bis 5 Gewichtsprozent vor, wobei der Anteil der Seife im Waschmittel etwa 0,5 bis 5 und insbesondere 1 bis 2 Gewichtsprozent des Waschmittels ausmacht.

Wichtig für die Eigenschaften des erfindungsgemäßen Waschmittels ist auch das Verhältnis von anionischem Tensid zu nichtionischem Tensid, das bei den erfindungsgemäßen Waschmitteln im Gewichtsverhältnis von 5 : 1 bis 1 : 5, insbesondere 4 : 1 bis 2 : 1 vorliegt. Besonders gute Eigenschaften weist ein Waschmittel auf, das als anionisches Tensid ein Gemisch aus Alkylbenzolsulfonat-Natrium und Alkylethersulfat-Natrium- oder Alkylsulfat-Natrium insbesondere im Gewichtsverhältnis von 8 : 1 bis 4 : 1 enthält. Ein besonders gut geeignetes Alkylethersulfat leitet sich von einem C<sub>12</sub> - C<sub>14</sub>-Fettalkohol, an den 2 oder 3 Mol Ethylenoxid angelagert sind, ab. Das Alkylbenzolsulfonat-Natrium oder das Alkylethersulfat-Natrium können ganz oder teilweise durch Alkylsulfat-Natrium ersetzt sein.

Das erfindungsgemäße Waschmittel enthält als nichtionische Tenside Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Oxoalkohole. Ein erfindungsgemäßes Waschmittel mit

wertvollen Eigenschaften enthält beispielweise als nichtionisches Tensid einen C<sub>13</sub> - C<sub>15</sub>-Oxoalkohol, an den 7 Mol Ethylenoxid angelagert wurden.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Waschmittel als Textilweichmacher zusätzlich ein Kondensationsprodukt aus einem natürlichen Fett und einem Hydroxyalkylpolyamin, wie es aus der Deutschen Patentanmeldung DE-A-19 22 046 bekannt ist. Besonders gute weichmachende Eigenschaften hat dabei ein Kondensationsprodukt, das sich von hydriertem Rindertalg ableitet und mit Hydroxyethylethylendiamin im Molverhältnis 1 : 1 kondensiert wurde. Das erfindungsgemäße bevorzugte flüssige Waschmittel enthält ein derartiges Kondensationsprodukt in Konzentrationen von 0,2 bis 10 Gewichtsprozent.

Als Lösungsmittel kommen vor allem Alkanole oder Alkandiole mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Ethanol, Isopropylalkohol und Propandiole oder Glycerin infrage. Außerdem können hydrotrope Substanzen, insbesondere Toluolsulfonat, Cumolsulfonat oder Harnstoff eingesetzt werden. Die Menge an Lösungsmittel und hydrotropen Substanzen in bevorzugten erfindungsgemäßen Waschmitteln liegt im Bereich von 0,5 bis 15 Gew.-%. Falls Ethanol und Propandiole gemeinsam verwendet werden, liegt das Mengenverhältnis von Ethanol zu Propandiol im Bereich von 2 : 1 bis 1 : 6.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Waschmittel noch übliche Bestandteile von Flüssigwaschmitteln enthalten, beispielweise Enzyme, Konservierungsstoffe, Duftstoffe, Farbstoffe sowie Wasser enthalten. Auch organische oder anorganische Buildersubstanzen und Farbinhibitoren können in den erfindungsgemäßen Waschmitteln enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel weisen beispielsweise eine Viskosität im Bereich von 400 bis 1500 mPas bei 20 °C auf und haben ausgezeichnete Waschkraft. Durch Variation der Schaumregulator-Kombination läßt sich das Schaumverhalten in weiten Grenzen nahezu beliebig einstellen. Die Waschmittelbestandteile sind zudem preiswert und in großer Menge verfügbar. Gewünschtenfalls ist auch der Zusatz von Trübungsmitteln ohne Beeinträchtigung der Waschmitteleigenschaften möglich. Gewünschtenfalls können auch erfindungsgemäße Produkte mit niedrigerer Viskosität, beispielsweise 200 mPas, oder mit höherer Viskosität, beispielsweise 3000 mPas hergestellt werden, die den Vorteil eines geringen Lösungsmittelanteils haben.

### Beispiele

Es wurden drei Flüssigwaschmittel nach dem Stand der Technik (Beispiele 1 bis 3) und ein erfindungsgemäßes Waschmittel (Beispiel 4) der folgenden Zusammensetzung hergestellt (Tabelle 1):

Tabelle 1

Zusammensetzung (Gew.-%)	1	2	3	4
Alkylbenzolsulfonat-Na	12	12	12	12
C <sub>12/14</sub> -Fettalkoholethersulfat-Na + 2 Mol Ethylenoxid	2	2	2	2
C <sub>13/15</sub> -Oxoalkohol + 7 Mol Ethylenoxid	5	5	5	5
C <sub>12/18</sub> -Fettsäuregemisch	-	-	15	2
Natriumhydroxid	-	-	4,5	0,6
Silikonentschäumer	-	1,5	-	1,5
Ethylenglykolstearat	0,3	0,3	0,3	0,3
Konservierungsmittel, Duftstoff, Farbstoff	geringe Mengen			
Wasser	Rest			

Die Waschmittel hatten die in Tabelle 2 aufgeführte Viskosität, gemessen bei 20 °C im Brookfield-Viskosimeter mit Spindel 3 bei 20 Umdrehungen pro Minute:

Tabelle 2

Viskosität	mPas
Waschmittel 1	470
Waschmittel 2	520
Waschmittel 3	2250
Waschmittel 4	610

5

10

Mit diesen Waschmitteln wurde in einer automatischen Trommelwaschmaschine (Typ Miele W 717) 1 kg saubere Füllwäsche bei 40 °C (Programm: Feinwäsche) mit 24 Liter Wasser einer Härte von 16 °d gewaschen und die Schaumhöhe am Bullauge der Waschmaschine nach 15 Minuten und beim 3. Spülgang gemessen. Dabei bedeuten die Werte

- 1 = keine Schaumbildung
- 2 = Schaum bis zu 1/2 Bullaugenhöhe
- 3 = Schaum bis zu 3/4 Bullaugenhöhe
- 4 = Schaum bis zu 4/4 Bullaugenhöhe
- 5 = Waschtrommel voll Schaum
- 6 = Überschäumen

20

Die Werte für die Schaumbildung sind in Tabelle 3 aufgeführt:

25

Tabelle 3

Waschmittel	Schaumhöhe	
	15 Minuten Waschen	3. Spülgang
1	6	5
2	5	2
3	4,75	1
4	3,25	1,75

30

35

Den Werten für die Viskosität und die Schaumhöhe ist zu entnehmen, daß nur das erfindungsgemäße Waschmittel 4 eine niedrige Viskosität und eine geringe Schaumbildung beim Waschen und Spülen aufweist. Für das Waschmittel 3 ist das Schaumverhalten zwar zufriedenstellend, aber die Viskosität ist aufgrund des hohen Seifenanteils zu hoch. Man kann die Viskosität durch Zugabe von beispielsweise Ethanol zwar verringern, hat dann aber Probleme mit dem Flammpunkt. Die Waschmittel 1 und 2 haben zwar eine geringe Viskosität. Wegen des Fehlens von Schaumregulatoren schäumt Waschmittel 1 aber beim Waschen zu stark, und der Schaum läßt sich nicht ausspülen. Setzt man wie beim Waschmittel 2 einen Silikonentschäumer zu, ist die Ausspülbarkeit des Schaums zwar gut, aber beim Waschen ist die Schaumbildung zu stark. Bei der Handwäsche lieferte das erfindungsgemäße Waschmittel 4 die vom Verbraucher erwartete Schaumbildung.

50

### Ansprüche

1. Flüssiges Waschmittel, enthaltend anionische und nichtionische Tenside sowie Schaumregulatoren und gegebenenfalls sonstige übliche Waschmittelbestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß es als Schaumregulator eine Kombination aus Seife und Silikonen enthält.
2. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Seife zu Silikon 100 : 1 bis 2 : 1, insbesondere 20 : 1 bis 5 : 1 beträgt.
3. Waschmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Seife ein Kalium-

55

,Monoethanolamin- oder Triethanolamin-Salz, und insbesondere ein Natriumsalz, von Fettsäuren mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen ist.

4. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Silikone emulgierte Organopolysiloxane sind.

5 5. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Waschmittel 0,5 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 5 Gewichtsprozent Schaumregulatoren enthält.

6. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Waschmittel anionisches Tensid und nichtionisches Tensid im Gewichtsverhältnis 5 : 1 bis 1 : 5 enthält.

10 7. Waschmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es anionisches und nichtionisches Tensid im Verhältnis 4 : 1 bis 2 : 1 enthält.

8. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das anionische Tensid ein Gemisch aus Alkylbenzolsulfonat-Natrium und Alkylethersulfat-Natrium oder Alkylsulfat-Natrium, insbesondere im Gewichtsverhältnis von 8 : 1 bis 4 : 1 ist.

15 9. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich ein Kondensationsprodukt aus einem natürlichen Fett und einem Hydroxyalkylpolyamin, insbesondere in Mengen von 0,2 bis 10 Gewichtsprozent, enthält.

10. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es Alkanole und/oder Alkandiole oder -triole sowie hydrotrope Substanzen in Konzentrationen von 0,5 bis 15 Gew.-% enthält.

20 11. Waschmittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es Ethanol und Propandiole im Gewichtsverhältnis von 2 : 1 bis 1 : 6 enthält.

25

30

35

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)
X	EP-A-81908 (UNILEVER) * das ganze Dokument * ---	1-7, 9, 10	C11D3/00 C11D3/37 C11D10/04
Y	FR-A-2328041 (PROCTER & GAMBLE) * Ansprüche 1-16 * ---	1, 3, 4, 5, 10	
Y	EP-A-241073 (PROCTER & GAMBLE) * das ganze Dokument * ---	1, 3, 4, 5, 10	
Y	EP-A-211589 (PROCTER & GAMBLE) * Ansprüche 1-10 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlussdatum der Recherche 23 JANUAR 1990	Prüfer GOLLER P.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	