(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 053 970 A1** 2005.09.15

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 053 970.7**
(22) Anmeldetag: **09.11.2004**
(43) Offenlegungstag: **15.09.2005**

(51) Int Cl.[7]: **C11D 1/86**

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

(71) Anmelder:
**Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE**

(72) Erfinder:
**Lang, Frank-Peter, Dipl.-Ing., 65795 Hattersheim, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Flüssigwaschmittel enthaltend anionische und kationische Tenside**

(57) Zusammenfassung: Es werden flüssige Wasch- und Reinigungsmittel beansprucht, die ein oder mehrere anionische Tenside aus der Gruppe der Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Alkylsulfonate, Alkylethersulfonate zusammen mit sek. Alkansulfonat, Seife, nichtionischen Tensiden und zusätzlich ein kationisches Tensid enthalten.
Die Wasch- und Reinigungsmittel besitzen eine wäschepflegende und konditionierende Wirkung.

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft flüssige Wasch- und Reinigungsmittel für Textilien, die anionische Tenside in Kombination mit kationischen Tensiden enthalten.

**[0002]** Neben den Waschpulvern stellen heute Flüssigwaschmittel eine sehr wichtige Produktgruppe unter den Waschmitteln für Textilien dar. Flüssigwaschmittel enthalten als Hauptbestandteil Tenside. Dabei werden in modernen Waschmitteln in der Regel mehrere Tenside gleichzeitig eingesetzt. Bewährt hat sich hierbei die Kombination von anionischen und nichtionischen Tensiden. Üblicherweise werden als anionische Tenside lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS), Fettalkoholsulfate (FAS), sekundäre Alkansulfonate (SAS), Oleflnsulfonate (OS) und zum Teil auch Fettalkoholethersulfate (FAES) eingesetzt. Als nichtionische Tenside kommen Ethoxylate von langkettigen, synthetischen Alkoholen, z.B. der Oxoalkohole, oder von nativen Fettalkoholen zum Einsatz.

**[0003]** Als weitere wesentliche Bestandteile werden Gerüststoffe wie z.B. Polycarboxylate und Lösungsvermittler wie z.B. Ethanol, Glyzerin oder Propandiol verwendet.

**[0004]** Ferner sind in der Regel in geringen Einsatzkonzentrationen additive Bestandteile enthalten, die man unter dem Begriff Waschhilfsstoffe zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil Release Polymere, Enzyme, optische Aufheller, Farbübertragungsinhibitoren und Farbfixiermittel umfassen.

**[0005]** Zur Wäschepflege werden nach der Wäsche sogenannte Wäscheweichspüler oder Wäscheconditioner eingesetzt. Diese verleihen der Wäsche einen angenehmen weichen Griff, wirken knitterreduzierend und reduzieren auch den Verschleiß der Wäsche, da sie die Faser-Faser-Reibung vermindern. Diese Produkte enthalten kationische Tenside, im Wesentlichen quartäre Ammoniumsalze wie z.B. sogenannte Esterquats.

**[0006]** Leider konnten bisher Flüssigwaschmittel enthaltend anionische Tenside nicht mit kationischen Tensiden kombiniert werden, um schon dem Waschmittel eine wäschekonditionierende Wirkung zu verleihen und so die Anwendung eines Weichspülers überflüssig zu machen. Der Grund hierfür liegt in der mangelnden Verträglichkeit der anionischen Tenside mit den kationischen Tensiden, die zu einer Flockung, Fällung oder Phasentrennung der Komponenten führt.

**[0007]** Auf der anderen Seite kann man nicht auf anionische Tenside verzichten, wenn die Waschmittelformulierung ein möglichst gutes Waschvermögen besitzen soll.

**[0008]** Es besteht aber nach wie vor das Bedürfnis der Verbraucher nach einer einfacheren Wäschepflege, die die zusätzliche Anwendung eines Weichspülers überflüssig macht.

### Aufgabenstellung

**[0009]** Der Zweck der vorliegenden Erfindung ist es, flüssige Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen für Textilien zur Verfügung zu stellen, welche mindestens ein kationisches Tensid in Kombination mit mehreren anionischen Tensiden enthalten und welche, trotz der potentiellen Unverträglichkeit der Komponenten, physikalisch wie chemisch stabil sind und sowohl eine gute Reinigungswirkung als auch eine weichmachende und konditionierende Wirkung besitzen.

**[0010]** Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass dieses Ziel durch ein Tensidsystem erreicht werden kann, in welchem enthalten sind:

1) die Aniontenside Alkylbenzolsulfonat, Alkylsulfat, Olefinsulfonat, Alkylethersulfat einzeln oder als Mischung von zwei oder mehreren Komponenten zusammen mit
2) sekundärem Alkansulfonat, 3) Seife und 4) ein nichtionisches Tensid.

**[0011]** Gegenstand der Erfindung sind also flüssige Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend

a1) Alkylbenzolsulfonat,
a2) Olefinsulfonat,
a3) Alkylsulfat,
a4) Alkylethersulfat oder deren Mischungen
b) sekundäres Alkansulfonat,
c) Seife,

d) nichtionisches Tensid und
e) kationisches Tensid.

**[0012]** Die einzelnen Komponenten werden im Folgenden beschrieben:

a1) Alkylbenzolsulfonat

**[0013]** Die Alkylgruppe kann verzweigt oder linear und gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe substituiert oder ungesättigt (= Alkenyl) sein. Die bevorzugten Alkylbenzolsulfonate enthalten lineare Alkylketten mit ca. 9 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt von ca. 10 bis ca. 13 Kohlenstoffatome, das Kation ist Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di- oder Triethanolammonium, Calcium oder Magnesium und Mischungen davon.

**[0014]** Für milde Tensidsysteme ist Magnesium als Kation bevorzugt, für Standardwaschanwendungen dagegen Natrium.

a2) Olefinsulfonate

**[0015]** Diese werden durch Sulfonierung von $C_8$-$C_{24}$-, vorzugsweise $C_{14}$-$C_{16}$-α-Olefinen mit Schwefeltrioxid und anschließende Neutralisation erhalten. Bedingt durch das Herstellverfahren, können diese Olefinsulfonate kleinere Mengen an Hydroxyalkansulfonaten und Alkandisulfonaten enthalten. Spezielle Mischungen von α-Olefinsulfonaten sind in US-3,332,880 beschrieben.

a3) Alkylsulfate

**[0016]** Dies sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel $ROSO_3M$, worin R ein $C_{10}$-$C_{24}$-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt ein $C_{10}$-$C_{20}$-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, besonders bevorzugt ein $C_{12}$-$C_{18}$ Alkyl- oder Hydroxyalkylrest ist.

**[0017]** M ist Wasserstoff oder ein Kation, z.B. ein Alkalimetallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium) oder Ammonium oder substituiertes Ammonium, z.B. Methyl-, Dimethyl- und Trimethyl-ammoniumkationen, Alkanolammonium, z.B. Triethanolammonium und quaternäre Ammoniumkationen, wie Tetramethylammonium- und Dimethylpiperidiniumkationen und quartäre Ammoniumkationen, abgeleitet von Alkylaminen wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und Mischungen davon.

**[0018]** Alkylketten mit $C_{12}$-$C_{16}$ sind für niedrige Waschtemperaturen (z.B. unter ca. 50°C) und Alkylketten mit $C_{16}$-$C_{18}$ für höhere Waschtemperaturen (z.B. oberhalb ca. 50°C) bevorzugt.

a4) Alkylethersulfate

**[0019]** Es handelt es sich um wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel $RO(A)_mSO_3M$, worin R einen unsubstituierten $C_{10}$-$C_{24}$-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, bevorzugt einen $C_{12}$-$C_{24}$ Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, besonders bevorzugt $C_{12}$-$C_{18}$-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt.

**[0020]** A ist eine Ethoxy- oder Propoxyeinheit, m ist eine Zahl größer als 0, vorzugsweise 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. Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, Ammonium oder ein substituiertes Ammoniumkation.

**[0021]** Spezifische Beispiele von substituierten Ammoniumkationen sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethylammonium- und quaternäre Ammoniumkationen wie Tetramethylammonium und Dimethylpiperidiniumkationen sowie solche, die von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin oder Mischungen davon abgeleitet sind. Als Beispiele seien $C_{12}$- bis $C_{18}$-Fettalkoholethersulfate genannt wobei der Gehalt an EO 1, 2, 2, 5, 3 oder 4 mol pro mol des Fettalkoholethersulfats beträgt, und in denen M Natrium oder Kalium ist.

**[0022]** Aufgrund ihrer starken Schaumentwicklung ist die Einsatzkonzentration der Alkylethersulfate von dem Einsatzzweck abhängig. In Waschmitteln für die maschinelle Wäsche kommen geringere Konzentrationen zur Anwendung als in Waschmitteln für die manuelle Wäsche.

**[0023]** Die Komponenten a1, a2, a3 und a4 werden einzeln oder in beliebiger Kombination untereinander in Konzentrationen von insgesamt 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt zu 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 5 bis 25 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 6 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die fertigen Wasch- und Rei-

nigungsmittel, eingesetzt. Sie bilden in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln die Komponente AT.

b) Sekundäre Alkansulfonate

**[0024]** In sekundären Alkansulfonaten kann die Alkylgruppe entweder gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder linear und gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe substituiert sein. Die Sulfogruppe kann an einer beliebigen Position der C-Kette stehen, wobei die primären Methylgruppen am Kettenanfang und Kettenende keine Sulfonatgruppen besitzen. Die bevorzugten sekundären Alkansulfonate enthalten lineare Alkylketten mit ca. 9 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ca. 10 bis ca. 20 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt ca. 13 bis 17 Kohlenstoffatome. Das Kation ist beispielsweise Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di- oder Triethanolammonium, Calcium oder Magnesium. Es können auch Mischungen verschiedener Kationen eingesetzt werden.

**[0025]** Ganz besonders bevorzugt ist sekundäres $C_{13}$-$_{17}$-Alkansulfonat, Na-Salz, welches z.B. unter den Handelsnamen Hostapur® SAS (Clariant), Leuna-Alkansulfonat bzw. Emulgator E30 (Leuna-Tenside GmbH) oder Marlon® PS (Sasol) erhältlich ist.

**[0026]** Sekundäre Alkansulfonate werden zusätzlich zu der Komponente AT eingesetzt.

**[0027]** Das Mischungsverhältnis sek. Alkansulfonat : AT beträgt dabei im Allgemeinen
mindestens 9,9 : 0,1,
bevorzugt 9,8 bis 5 : 0,2 bis 5,
besonders bevorzugt 4,9 bis 0,1 : 5,1 bis 9,9.

c) Seife

**[0028]** Bei Seife handelt es sich um die Salze langkettiger, nativer Fettsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen. Als Fettsäure für Seifen in Flüssigwaschmitteln kommt insbesondere die Kokosfettsäure zum Einsatz, welche hauptsächlich ein Gemisch von $C_{12}$- und $C_{14}$-Fettsäure darstellt. Es können aber auch längerkettige Fettsäuren wie Ölsäure, Sojafettsäure, Talgfettsäure, Stearinsäure, Behensäure oder deren Gemische verwendet werden. Eingesetzt werden können die Fettsäuren als Seifen in der Form ihrer Na-, K-, Ammonium-, Mono-, Di- oder Triethanolammoniumsalze.

**[0029]** Besonders bevorzugt für Flüssigwaschmittel sind die K-, Ammonium-, Mono-, Di- oder Triethanolammoniumsalze der Kokosfettsäure, der Sojafettsäure, der Ölsäure und ihrer Mischungen untereinander oder ggf. mit anderen Fettsäuren.

**[0030]** In den erfindungsgemäßen flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln wird Seife im Allgemeinen zu 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% eingesetzt.

d) Nichtionische Tenside

**[0031]** Als nichtionische Tenside kommen insbesondere die Ethoxylate langkettiger, aliphatischer, synthetischer oder nativer Alkohole mit einem $C_8$- bis $C_{22}$-Alkylrest in Betracht. Diese können ca. 1 bis ca. 25 mol Ethylenoxid enthalten. Die Alkylkette der aliphatischen Alkohole kann linear oder verzweigt, primär oder sekundär, gesättigt oder auch ungesättigt sein.

**[0032]** Bevorzugt sind die Kondensationsprodukte von $C_{10}$- bis $C_{18}$-Alkoholen mit ca. 2 bis ca. 18 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol. Die Alkoholethoxylate können eine enge ("Narrow Range Ethoxylates") oder eine breite Homologenverteilung des Ethylenoxides ("Broad Range Ethoxylates") aufweisen. Besonders bevorzugt sind der $C_9$-$C_{11}$ Oxoalkohol mit 6 bis 10 mol EO und der $C_{12/14}$-Fettalkohol mit 5 bis 9 mol EO. Ganz besonders bevorzugt sind das $C_{11}$-Oxoalkohol-8EO-ethoxylat und das $C_{12/14}$-Fettalkohol-7EO-ethoxylat. Allgemein sind solche nichtionischen Tenside bevorzugt, welche einen HLB-Wert von 10 bis 15, besonders bevorzugt von 11 bis 14 besitzen.

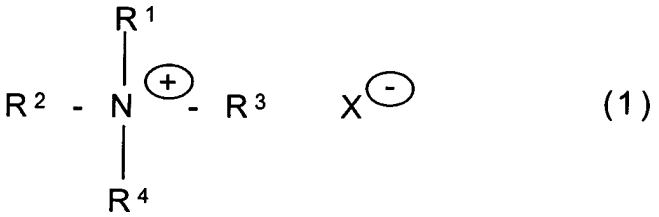
**[0033]** Die Einsatzkonzentration liegt im allgemeinen bei 5 bis 35 Gew.-%, bevorzugt bei 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 15 bis 25 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt bei 16 bis 23 Gew.-%.

e) Kationische Tenside

**[0034]** Die im Folgenden genannten kationischen Tenside liegen vorzugsweise als Chloride oder Bromide vor, können aber auch als Methosulfate eingesetzt werden. Geeignete kationische Tenside sind beispielsweise quartäre Ammoniumsalze wie Di-($C_8$-$C_{24}$)-Alkyl-dimethylammoniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise Di-($C_{12}$-$C_{18}$)-Alkyl-dimethylammoniumchlorid oder -bromid, z.B. Distearyl-dimethylammonium-chlorid oder -bromid, Ditalgalkyl-dimethylammoniumchlorid oder -bromid, Dioleyl-dimethylammoniumchlorid oder -bromid, Dicocosalkyl-dimethyl-ammoniumchlorid oder -bromid; ($C_8$-$C_{24}$)-Alkyl-dimethyl-ethylammoniumchlorid oder -bromid; ($C_8$-$C_{24}$)-Alkyl-trimethylammoniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise Cetyltrimethyl-ammoniumchlorid oder -bromid und ($C_{20}$-$C_{22}$)-Alkyl-trimethylammoniumchlorid oder -bromid; ($C_8$-$C_{24}$)-Alkyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise ($C_{12}$-$C_{18}$)-Alkyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid; N-($C_{10}$-$C_{18}$)-Alkyl-pyridiniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise N-($C_{12}$-$C_{16}$)-Alkyl-pyridiniumchlorid oder -bromid; N-($C_{10}$-$C_{18}$)-Alkyl-isochinolinium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat; N-($C_{12}$-$C_{18}$)-Alkyl-polyoylaminoformylmethyl-pyridiniumchlorid; N-($C_{12}$-$C_{18}$)-Alkyl-N-methyl-morpholinium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat; N-($C_{12}$-$C_{18}$)-Alkyl-N-ethyl-morpholinium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat; ($C_{16}$-$C_{18}$)-Alkyl-pentaoxethyl-ammonium-chlorid; Diisobutyl-phenoxyethoxyethyldimethylbenzylammonium-chlorid; Salze des N,N-Diethylaminoethylstearylamids und -oleylamids mit Salzsäure, Essigsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Phosphorsäure; N-Acyl-aminoethyl-N,N-diethyl-N-methyl-ammoniumchlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat und N-Acyl-aminoethyl-N,N-diethyl-N-benzyl-ammonium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat, wobei Acyl vorzugsweise für Stearyl oder Oleyl steht.

**[0035]** Eine besonders bevorzugte Klasse von kationischen Tensiden sind die sogenannten Esterquats, z.B. das Triethanolamin-diesterquat und das Diethanolmethylamindiesterquat. Diese werden ausgehend von Triethanolamin oder Diethanolmethylamin hergestellt, indem man die Amine mit ein bis zwei (im Falle des Triethanolamin bis drei), vorzugsweise mit zwei Mol einer Fettsäure verestert und anschließend mit Methylchlorid, Methylbromid oder mit Dimethylsulfat quaterniert. Als Fettsäuren setzt man zur Veresterung $C_8$-$C_{24}$-Fettsäuren ein, die gesättigt oder ungesättigt sein können, wie z.B. Stearinsäure, Talgfettsäure (auch teilgehärtete), Cocosfettsäure und Ölsäure.

**[0036]** Weitere bevorzugte kationische Tenside für Waschmittel sind Alkyl-hydroxyethyl-ammonium-salze gemäß der Formel



(1)

wobei $R^1$ für eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen, $R^2$ für eine Methylgruppe, $R^3$ für eine Methylgruppe oder eine Gruppe der Formel -A-(OA)n-OH steht, wobei A eine -$C_2H_4$- und/oder -$C_3H_6$-Gruppe und n eine Zahl von 0 bis 20 sein kann, $R^4$ für eine Gruppe der Formel -A-(OA)n-OH steht und X ein Anion bedeutet, X ist beispielsweise Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Acetat, Citrat, Phosphat, Mono- und Di-Hydrogenphosphat, Pyrophosphat, Polyphosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methylsulfat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat oder ein Anion der Formeln $R^6SO_3$, $R^7SO_4$ oder $R^6COO$, worin $R^6$ und $R^7$ $C_2$-$C_{20}$-, vorzugsweise $C_{10}$-$C_{18}$-Alkyl, und $R^7$ zusätzlich auch $C_1$-$C_{18}$-Alkylphenyl bedeuten.

**[0037]** Besonders bevorzugt als Verbindung der Formel (1) ist quaternäres C12-C14-Alkyldimethylhydroxyethylammoniumchlorid oder -methosulfat.

**[0038]** Der Gewichtsanteil der kationischen Tenside in den erfindungsgemäßen Flüssigwaschmitteln beträgt üblicherweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 6 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%.

**[0039]** Die erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel sind bevorzugt flüssig und klar und haben eine Viskosität bis ca. 500 mPas. Sie können aber auch höherviskose, noch fließfähige Gele oder streichfähige Pasten sein. Neben klaren Formulierungen sind auch opake oder trübe Formulierungen möglich.

**[0040]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel zusätzlich als Lösungsmittel Propandiol, Glyzerin, Ethanol, n-Propanol oder iso-Propanol in Konzentrationen von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 5 Gew.-%.

**[0041]** In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform wird der pH-Wert der Formulierungen durch die Zugabe saurer oder alkalischer Stoffe auf einen Wert zwischen 5 und 12 eingestellt. Saure Stoffe können z.B. anorganische oder organische Säuren sein, wie z.B. Schwefelsäure, Phosphonsäuren, Zitronensäure. Alkalische Stoffe sind z.B. Natronlauge, Kalilauge Soda und Ethanolamine.

**[0042]** Saure bis neutrale Flüssigwaschmittel sind z.B. Wollwaschmittel, neutrale bis schwach alkalische Flüssigwaschmittel sind z.B. Feinwaschmittel und alkalische Waschmittel sind sogenannte Vollwaschmittel.

**[0043]** Flüssige Wasch- und Reinigungsmittel, welche die erfindungsgemäße Tensid-Kombination enthalten, können darüber hinaus weitere Bestandteile enthalten, wie sie in derartigen Mitteln üblich sind. Diese werden im folgenden beschrieben.

**[0044]** Der Gesamttensidanteil der erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen kann dabei von 10 bis 70 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 55 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 20 bis 50 Gew.-% sein.

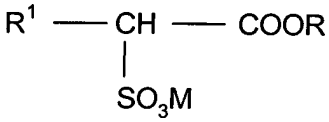
Weitere anionische Tenside

**[0045]** Als weitere anionische Tenside kommen Sulfate, Sulfonate, Carboxylate, Phosphate und Mischungen daraus in Betracht. Geeignete Kationen sind hierbei Alkalimetalle, wie z.B. Natrium oder Kalium oder Erdalkalimetalle, wie z.B. Calcium oder Magnesium, sowie Ammonium, substituierte Ammoniumverbindungen, einschließlich Mono-, Di- oder Triethanolammoniumkationen, und Mischungen daraus.

**[0046]** Folgende Typen von anionischen Tensiden sind besonders bevorzugt:
Alkylestersulfonate sind unter anderem lineare Ester von $C_8$-$C_{20}$-Carbonsäuren (d.h. Fettsäuren), welche mittels gasförmigem $SO_3$ sulfoniert werden.

**[0047]** Geeignete Ausgangsmaterialien sind natürliche Fette wie z.B. Talg, Kokosöl und Palmöl, können aber auch synthetischer Natur sein.

**[0048]** Bevorzugte Alkylestersulfonate, speziell für Waschmittelanwendungen, sind Verbindungen der Formel



worin $R^1$ einen $C_8$-$C_{20}$-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt Alkyl, und R einen $C_1$-$C_6$ Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt Alkyl, darstellt. M steht für ein Kation, das ein wasserlösliches Salz mit dem Alkylestersulfonat bildet. Geeignete Kationen sind Natrium, Kalium, Lithium oder Ammoniumkationen, wie Monoethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin. Bevorzugt bedeuten $R^1$ $C_{10}$-$C_{16}$-Alkyl und R Methyl, Ethyl oder Isopropyl. Besonders bevorzugt sind Methylestersulfonate, in denen $R^1$ $C_{10}$-$C_{16}$-Alkyl bedeutet.

**[0049]** Neben sekundären Alkansulfonaten können auch primäre Alkansulfonate in den erfindungsgemäßen Waschmitteln eingesetzt werden. Die bevorzugten Alkylketten und Kationen entsprechen denen der sekundären Alkansulfonaten.

**[0050]** Als anionische Tenside kommen weiterhin Salze von Acylaminocarbonsäuren in Frage, die durch Umsetzung von Fettsäurechloriden mit Natriumsarkosinat im alkalischen Medium entstehenden Acylsarcosinate; Fettsäure-Eiweiß-Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Fettsäurechloriden mit Oligopeptiden erhalten werden; Salze von Alkylsulfamidocarbonsäuren; Alkyl- und Alkenylglycerinsulfate wie Oleylglycerin-sulfate, Alkylphenolethersulfate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Isethionate, wie Acylisethionate, N-Acyltauride, Alkylsuccinate, 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 Alkylpoly-glycosiden, und verzweigte primäre Alkylsulfate.

**[0051]** Nichtionische Tenside, die zusätzlich zu den eingangs erwähnten eingesetzt werden können.

**[0052]** Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit einer hydrophoben Basis, gebildet durch Kondensation von Propylenoxid mit Propylenglykol.

**[0053]** Der hydrophobe Teil dieser Verbindungen weist bevorzugt ein Molekulargewicht zwischen ca. 1500 und ca. 1800 auf. Die Anlagerung von Ethylenoxid an diesen hydrophoben Teil führt zu einer Verbesserung der Wasserlöslichkeit. Das Produkt ist flüssig bis zu einem Polyoxyethylengehalt von ca. 50 % des Gesamtgewichtes des Kondensationsproduktes, was einer Kondensation mit bis zu ca. 40 mol Ethylenoxid entspricht. Kommerziell erhältliche Beispiele dieser Produktklasse sind die Pluronic®-Marken der BASF und die ®Genapol PF-Marken der Clariant GmbH.

**[0054]** Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit einem Reaktionsprodukt von Propylenoxid und Ethylendiamin.

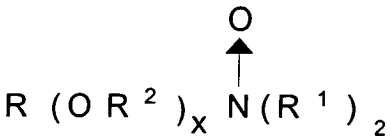
**[0055]** Die hydrophobe Einheit dieser Verbindungen besteht aus dem Reaktionsprodukt von Ethylendiamin mit überschüssigem Propylenoxid und weist im allgemeinen ein Molekulargewicht von ca. 2500 bis 3000 auf. An diese hydrophobe Einheit wird Ethylenoxid bis zu einem Gehalt von ca. 40 bis ca. 80 Gew.-% Polyoxyethylen und einem Molekulargewicht von ca. 5000 bis 11000 addiert. Kommerziell erhältliche Beispiele dieser Verbindungsklasse sind die ®Tetronic-Marken der BASF und die ®Genapol PN-Marken der Clariant GmbH.

**[0056]** Polyethylen-, Polypropylen- und Polybutylenoxidkondensate von Alkylphenolen.

**[0057]** Diese Verbindungen umfassen die Kondensationsprodukte von Alkylphenolen mit einer $C_6$- bis $C_{20}$-Alkylgruppe, die entweder linear oder verzweigt sein kann, mit Alkenoxiden. Bevorzugt sind Verbindungen mit ca. 5 bis 25 mol Alkenoxid pro mol Alkylphenol. Kommerziell erhältliche Tenside diesen Typs sind z.B. Igepal® CO-630, Triton® X-45, X-114, X-100 und X102, und die ®Arkopal-N-Marken der Clariant GmbH. Diese Tenside werden als Alkylphenolalkoxilate, z.B. Alkylphenolethoxilate, bezeichnet.

Semipolare nichtionische Tenside

**[0058]** Diese Kategorie von nichtionischen Verbindungen umfasst wasserlösliche Aminoxide, wasserlösliche Phosphinoxide und wasserlösliche Sulfoxide, jeweils mit einem Alkylrest von ca. 8 bis ca. 18 Kohlenstoffatomen. Semipolare nichtionische Tenside sind auch Aminoxide der Formel

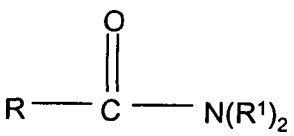


R ist hierbei eine Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkylphenolgruppe mit einer Kettenlänge von ca. 8 bis ca. 22 Kohlenstoffatomen, $R^2$ ist eine Alkylen- oder Hydroxyalkylengruppe mit ca. 2 bis 3 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hiervon, jeder Rest $R^1$ ist eine Alkyl- oder Hydroxy-alkylgruppe mit ca. 1 bis ca. 3 Kohlenstoffatomen oder eine Polyethylenoxidgruppe mit ca. 1 bis ca. 3 Ethylenoxideinheiten und x bedeutet eine Zahl von 0 bis etwa 10. Die $R^1$-Gruppen können miteinander über ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom verbunden sein und somit einen Ring bilden.

**[0059]** Besonders bevorzugte Aminoxide sind $C_8$-$C_{18}$-Alkyl-dimethyl-aminoxide und $C_8$-$C_{12}$-Alkoxiethyl-dihydroxyethyl-aminoxide und $C_8$-$C_{18}$-Fettsäureamidoalkyl-dimethylaminoxide. Aminoxide können in Einsatzkonzentrationen von 0,5 bis 10 Gew.-% und bevorzugt zwischen 1 und 5 Gew.-% eingesetzt werden.

Fettsäureamide

**[0060]** Fettsäureamide besitzen die Formel



worin R eine Alkylgruppe mit ca. 7 bis ca. 21, bevorzugt ca. 9 bis ca. 17 Kohlenstoffatomen ist und jeder Rest $R^1$ Wasserstoff, $C_1$-$C_4$-Alkyl, $C_1$-$C_4$-Hydroxyalkyl oder $(C_2H_4O)_xH$ bedeutet, wobei x von ca. 1 bis ca. 3 variiert. Bevorzugt sind die $C_8$-$C_{20}$-Fettsäureamide, insbesondere die entsprechenden Monoethanolamide, Diethano-

lamide und Isopropanolamide. Diese können in Konzentrationen zwischen 0,5 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-% eingesetzt werden.

**[0061]** Weitere geeignete nichtionische Tenside sind Alkyl- und Alkenyloligoglycoside sowie Fettsäurepolyglykolester oder Fettaminpolyglykolester mit jeweils 8 bis 20, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen im Fettalkylrest, alkoxylierte Triglycamide, Mischether oder Mischformyle, Alkyloligoglycoside, Alkenyloligoglycoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Phosphinoxide, Dialkylsulfoxide und Proteinhydrolysate.

Zwitterionische Tenside

**[0062]** Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Carbobetaine, Sulfobetaine, Aminoglycinate und amphotere Imidazofinium-Verbindungen.

**[0063]** Für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Flüssigwaschmitteln bevorzugte zwitterionische Tenside sind die Carboxymethylammoniumbetaine, insbesondere $C_8$- bis $C_{18}$-Alkyl-dimethyl-carboxymethyl-ammoniumbetaine, $C_8$- bis $C_{18}$-Alkylamidopropyl-dimethyl-carboxymethyl-ammoniumbetaine und $C_8$- bis $C_{18}$-Alkyl-dipolyethoxy- carboxymethyl-ammoniumbetaine.

**[0064]** Weitere Betaine sind z.B. die den zuvor aufgeführten Verbindungen analogen N-Carboxyethyl-ammoniumbetaine zu deren Synthese anstelle Chloressigsäure bzw. deren Salze die Chlorpropionsäure und deren Salze eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind die $C_{12}$-$C_{18}$-Alkyl-aminopropionate und $C_{12}$-$C_{18}$-Alkyl-iminodipropionate als Alkali- und Mono-, Di- und Trialkylammonium-Salze. Ein bevorzugtes Sulfobetain ist $C_{12}$-$C_{18}$-Alkyl-dimethyl-sulfopropyl-betain.

**[0065]** Amphotenside auf Basis Imidazolin werden unter dem Handelsnamen Miranol® und Steinapon® angeboten. Bevorzugt ist das Natrium-Salz des 1-(-Carboxy-methyloxyethyl)-1-(carboxymethyl)-2-lauryl-imidazoliniums. Die zwitterionischen Tenside werden als Co-Tenside eingesetzt. Ihre Einsatzkonzentration liegt bei 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt bei 3 bis 5 Gew.-%.

**[0066]** Weitere Waschmittelinhaltsstoffe, die in der vorliegenden Erfindung enthalten sein können, umfassen anorganische und/oder organische Gerüststoffe, um den Härtegrad des Wassers zu mindern.

**[0067]** Anorganische Gerüststoffe umfassen beispielsweise Alkali-, Ammonium- und Alkanolammoniumsalze von Polyphosphaten wie etwa Tripolyphosphate, Pyrophosphate und glasartige polymere Metaphosphate, Phosphonate, Silikate, Carbonate einschließlich Bicarbonate und Sesquicarbonate und Aluminosilikate, wie folgend beschrieben:
Aluminosilikatgerüststoffe, insbesondere Zeolithe mit der Formel $Na_z[(AlO_2)_z(SiO_2)_y]\cdot xH_2O$, worin z und y ganze Zahlen von mindestens 6 bedeuten, dass Verhältnis von z zu y zwischen 1,0 bis etwa 0,5 liegt, und x eine ganze Zahl von etwa 15 bis etwa 264 bedeutet.

**[0068]** Geeignete Ionentauscher auf Aluminosilikatbasis sind im Handel erhältlich. Diese Aluminosilikate können von kristalliner oder amorpher Struktur sein und können natürlich vorkommend oder auch synthetisch hergestellt sein. Bevorzugte Ionentauscher auf der Basis synthetischer kristalliner Aluminosilikate sind erhältlich unter der Bezeichnung Zeolith A, Zeolith P(B) und Zeolith X. Bevorzugt sind Aluminosilikate mit einem Partikeldurchmesser zwischen 0,1 und 10 µm.

**[0069]** Geeignete organische Gerüststoffe umfassen Polycarboxylverbindungen, wie beispielsweise Etherpolycarboxylate und Oxydisuccinate. Ebenfalls soll auf „TMS/TDS"-Gerüststoffe aus US-4,663,071 verwiesen werden.

**[0070]** Andere geeignete Gerüststoffe umfassen die Etherhydroxypolycarboxylate, Copolymere von Maleinsäureanhydrid mit Ethylen oder Vinylmethylether, 1,3,5-Trihydroxybenzol-2,4,6-trisulfonsäure und Carboxymethyloxybernsteinsäure, die Alkali-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze von Polyessigsäuren wie z.B. Ethylendiamintetraessigsäure und Nitrilotriessigsäure, sowie Polycarbonsäuren, wie Mellithsäure, Bernsteinsäure, Oxydibernsteinsäure, Polymaleinsäure, Benzol-1,3,5-tricarbonsäure, Carboxymethyloxybernsteinsäure, sowie deren lösliche Salze.

**[0071]** Bevorzugte organische Gerüststoffe sind die Polycarboxylate auf Basis von Acrylsäure und/oder Maleinsäure, wie z.B. die Sokalan CP-Marken (BASF) oder die Acusol-Marken (Rhom and Haas), sowie Gerüststoffe auf Citratbasis, z.B. die Zitronensäure und ihre löslichen Salze, insbesondere das Natriumsalz.

**[0072]** Weitere geeignete Gerüststoffe sind die 3,3-Dicarboxy-4-oxa-1,6-hexandioate und die verwandten Verbindungen. Gerüststoffe auf Phosphorbasis sind Alkalimetallphosphate, wie etwa Natrium-tripolyphosphat, Natriumpyrophosphat und Natriumorthophosphat. Bevorzugt kommen für die vorliegende Erfindung Phosphonate, wie Ethan-1-hydroxy-1,1-diphosphonat (HEDP) und andere bekannte Phosphonate in Frage.

**[0073]** Die erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel, können ferner die üblichen Hilfsstoffe enthalten, die die Reinigungswirkung verstärken, zur Pflege des zu waschenden Textils dienen oder die Gebrauchseigenschaften der Waschmittelzusammensetzung ändern.

**[0074]** Geeignete Hilfsmittel sind beispielsweise Enzyme, insbesondere Proteasen, Lipasen, Cellulasen, Amylasen und Mannanasen; Enzymstabilisatoren; Schaumverstärker; Schauminhibitoren, wie Silikonöle oder Paraffine; Korrosionsschutzmittel; Farbübertragungsinhibitoren; Farbfixiermittel; optische Aufheller; UV-Absorber; Bleichmittel; Konservierungsmittel; Alkalien; hydrotrope Verbindungen; Antioxidantien; Lösungsmittel bzw. Lösungsvermittler, wie Ethanol, Propanol, Glycerin, Propandiol; Dispergiermittel; Anti-Redepositionsmittel; Vergrauungsinhibitoren; Weichmacher; Antistatika; Farbstoffe und Parfüme.

Farbstoffe

**[0075]** Der Begriff Farbstoffe umfasst hier sowohl wasserlösliche Farbstoffe als auch unlösliche Farbpigmente. Wasserlösliche Farbstoffe werden aber bevorzugt in Flüssigwaschmitteln verwendet. Hierzu gehören die Gruppen der Säurefarbstoffe, Direktfarbstoffe und Reaktivfarbstoffe. Diesen Gruppen lassen sich z.B. Vertreter der Azofarbstoffe, Metallkomplexfarbstoffe und der polycyclischen Farbstoffe zuordnen.

Parfümöle und Riechstoffe

**[0076]** Als Duft- bzw. Parfümöle können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Bevorzugt werden Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische und ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit enthalten.

Optische Aufheller

**[0077]** Hierzu gehören insbesondere die Aufheller von Typ Diaminostilbene und Distyryl-Biphenyle.

Farbübertragungsinhibitoren

**[0078]** Hierzu gehören Polyamin-N-oxide wie etwa Poly-(4-vinylpyridin-N-oxid), Poly-(4-vinylpyridin-betain), Polyvinylpyrrolidon und Copolymere von N-Vinylpyrrolidon mit N-Vinylimidazol und gegebenenfalls anderen Monomeren, Polyvinylimidazol, außerdem Cyclodextrine und Cyclodextrinderivate.

e) Farbfixiermittel

**[0079]** Die Farbfixiermittel, die in erfindungsgemäßen Flüssigwaschmitteln eingearbeitet werden können, sind nichtionisch oder kationisch und werden im Folgenden beschrieben:
Polykondensate, die als Farbfixiermittel eingesetzt werden können, werden durch die Umsetzung von Cyanamiden mit Aldehyden und Ammoniumsalzen und/oder Monoaminen, durch die Umsetzung von Monoaminen und/oder Polyaminen mit Epichlorhydrin oder durch die Umsetzung von Polyaminen mit Cyanamiden und Amidoschwefelsäure erhalten.

**[0080]** Als Farbfixiermittel können weiterhin Homo- und Co-Polymere auf Basis von Diallyldimethyl-ammonium-chlorid (DADMAC) eingesetzt werden.

**[0081]** Copolymere auf Basis DADMAC enthalten als weitere Komponenten andere vinylische Monomere wie z.B. Vinylimidazol, Vinylpyrrolidon, Vinylalkohol, Vinylacetat, (Meth-)-Acrylsäure(-ester), Acrylamid, Styrol, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure (AMPS) usw.

**[0082]** Homopolymere auf Basis DADMAC sind erhältlich unter den Handelsnamen Dodigen® 3954, Dodigen 4033 und Genamin® (Fa. Clariant).

**[0083]** Die Farbfixiermittel können in Flüssigwaschmitteln zu 0,25 bis 5 Gew.-%, bevorzugt zu 0,5 bis 3 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 0,5 bis 1 Gew.-% eingesetzt werden.

**[0084]** Die erfindungsgemäßen Formulierungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie stabil sind und nicht ausflocken. Sie bewirken neben dem weich machenden Effekt aufgrund der Anwesenheit von kationischen Tensiden auch einen Antiknittereffekt und einen Schutz vor mechanischem Verschleiß.

## Patentansprüche

1. Flüssige Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend
a1) Alkylbenzolsulfonat,
a2) Olefinsulfonat,
a3) Alkylsulfat,
a4) Alkylethersulfat oder deren Mischungen,
b) sekundäres Alkansulfonat,
c) Seife,
d) nichtionisches Tensid
und
e) kationisches Tensid.

2. Wasch- und Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, enthaltend die Komponenten a1, a2, a3 und a4 einzeln oder in beliebiger Kombination untereinander in Konzentrationen von 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt zu 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 5 bis 25 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 6 bis 20 Gew.-%.

3. Wasch- und Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch daß das Mischungsverhältnis von sek. Alkansulfonat zu der Komponente AT, welche gebildet wird aus einer oder mehrerer der Bestandteile a1, a2, a3 und a4 mindestens 9,9 : 0,1, bevorzugt 9,8 bis 5 : 0,2 bis 5 und besonders bevorzugt 4,9 bis 0,1 : 5,1 bis 9,9 beträgt.

4. Wasch- und Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, enthaltend 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% Seife.

5. Wasch- und Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, enthaltend 5 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 16 bis 23 Gew.-% nichtionisches Tensid.

6. Wasch- und Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, enthaltend als nichtionisches Tensid ein Ethoxylat eines synthetischen oder nativen Alkohols mit einem HLB-Wert von 10 bis 15, bevorzugt von 11 bis 14.

7. Wasch- und Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, bei welchen das Massenverhältnis Aniontenside : Nichtionische Tenside 1 : 4 bis 4 : 1, bevorzugt 1 : 2 bis 2 : 1, und ganz besonders bevorzugt 0,8 : 1 bis 1,5 : 1 liegt.

8. Wasch- und Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, enthaltend 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 6 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer kationischer Tenside.

9. Wasch- und Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, bei welchen der Gesamttensidgehalt zwischen 10 bis 70 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 55 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 20 bis 45 Gew.-% ist.

10. Wasch- und Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass sie Propandiol, Glyzerin, Ethanol, n-Propanol oder iso-Propanol zu 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt zu 1 bis 5 Gew.-% enthalten.

11. Wasch- und Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass sie auf einen pH-Wert zwischen 5 und 12 eingestellt sind.

12. Wasch- und Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass sie klar sind.

13. Wasch- und Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass sie opak durchscheinend bis schwach trüb sind.

14. Wasch- und Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass sie an Textilien einen Antiknittereffekt bewirken.

15. Wasch- und Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass sie an Textilien einen Schutz vor mechanischem Verschleiß bewirken.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen