

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 1/37	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/22561 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Mai 1998 (28.05.98)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06273 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. November 1997 (11.11.97) (30) Prioritätsdaten: 196 48 014.0 20. November 1996 (20.11.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMID, Karl-Heinz [DE/DE]; Stifterstrasse 10, D-40822 Mettmann (DE). KISCHKEL, Ditmar [DE/DE]; Schwanenstrasse 20, D-40789 Monheim (DE). KROHNEN, Thomas [DE/DE]; Henkelstrasse 238, D-40599 Düsseldorf (DE). SYLDATH, Andreas [DE/DE]; Lottenstrasse 51, D-40789 Monheim (DE). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06273 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. November 1997 (11.11.97) (30) Prioritätsdaten: 196 48 014.0 20. November 1996 (20.11.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMID, Karl-Heinz [DE/DE]; Stifterstrasse 10, D-40822 Mettmann (DE). KISCHKEL, Ditmar [DE/DE]; Schwanenstrasse 20, D-40789 Monheim (DE). KROHNEN, Thomas [DE/DE]; Henkelstrasse 238, D-40599 Düsseldorf (DE). SYLDATH, Andreas [DE/DE]; Lottenstrasse 51, D-40789 Monheim (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06273 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. November 1997 (11.11.97) (30) Prioritätsdaten: 196 48 014.0 20. November 1996 (20.11.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMID, Karl-Heinz [DE/DE]; Stifterstrasse 10, D-40822 Mettmann (DE). KISCHKEL, Ditmar [DE/DE]; Schwanenstrasse 20, D-40789 Monheim (DE). KROHNEN, Thomas [DE/DE]; Henkelstrasse 238, D-40599 Düsseldorf (DE). SYLDATH, Andreas [DE/DE]; Lottenstrasse 51, D-40789 Monheim (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>			
(54) Title: WATER-FREE SURFACE-ACTIVE AGENTS (54) Bezeichnung: WASSERFREIE TENSIDGEMISCHE (57) Abstract Novel water-free mixtures of surface-active agents, containing: (a) fatty alcohol sulfates with 16 and/or 18 carbon atoms and (b) alkyl benzosulfonates with 10-14 carbon atoms in the alkyl residue, in a weight ratio of 50:50 to 90:10. The mixtures are characterized by a synergistic reduction of irritation potential while maintaining excellent detergent properties.				
(57) Zusammenfassung Es werden neue wasserfreie Tensidgemische vorgeschlagen, enthaltend (a) Fettalkoholsulfate mit 16 und/oder 18 Kohlenstoffatomen und (b) Alkylbenzolsulfonate mit 10 bis 14 Kohlenstoffatomen im Alkylrest im Gewichtsverhältnis von 50 : 50 bis 90 : 10. Die Gemische zeichnen sich bei ausgezeichneten Detergenseigenschaften durch ein in synergistischer Weise vermindertes Reizpotential aus.				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Wasserfreie Tensidgemische

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft wasserfreie Tensidgemische mit einem verminderten Reizpotential, enthaltend ausgewählte Fettalkoholsulfate und Alkylbenzolsulfonate in ausgewählten Mischungsverhältnissen sowie deren Verwendung zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln.

Stand der Technik

Fettalkoholsulfate stellen wegen ihren guten anwendungstechnischen Eigenschaften und ihrer ausgezeichneten ökologischen Verträglichkeit Aniontenside dar, die in zunehmendem Maße für die Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln an Bedeutung gewinnen.

Für Lagerung und Transport sind naturgemäß möglichst hoch konzentrierte wäßrige bzw. wasserfreie, feste Anbietungsformen anionischer Tenside erwünscht. Diese haben jedoch den Nachteil, im Gegensatz zu den auf die Anwendungskonzentration verdünnten Produkten als stark haut- bzw. schleimhautreizend gekennzeichnet werden zu müssen, was im Hinblick auf das Inverkehrbringen erhöhte Anforderungen an die Arbeitssicherheit stellt. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß Zubereitungen des Stands der Technik weder eine ausreichende Rieselfähigkeit noch Löslichkeit, insbesondere in kaltem Wasser, zeigen.

Aus der **DE-C2 2857292** sind Waschmittelzubereitungen mit einem Gehalt an Alkylsulfaten und Alkylbenzolsulfonaten bekannt, die ausgewählte Polymere als soil repellants enthalten. Gemäß der internationalen Patentanmeldung **WO 95/02036** (Unilever) werden ferner rieselfähige Tensidgranulate erhalten, indem man 33 bis 55 Gew.-% einer flüssigen, sauren Aniontensidmischung (z.B. Alkylbenzolsulfonsäure oder Alkylschwefelsäurehalbester) mit 20 bis 50 Gew.-% Zeolith und 2 bis 25 Gew.-% Alkalimetallcarbonat mischt.

Die komplexe Aufgabe der Erfindung hat indes darin bestanden, neue wasserfreie Tensidgemische zur Verfügung zu stellen, die sich gleichzeitig durch ein signifikant vermindertes Reizpotential, verbesserte Rieselfähigkeit und Löslichkeit auszeichnen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind wasserfreie Tensidgemische, enthaltend

- (a) Fettalkoholsulfate der Formel (I),



in der R^1 für einen linearen Alkylrest mit 16 und/oder 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht, und

- (b) Alkylbenzolsulfonate der Formel (II),



in der R^2 für einen Alkylrest mit 10 bis 14 Kohlenstoffatomen, Ph für einen Phenylrest und X wiederum für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht,

im Gewichtsverhältnis von 50 : 50 bis 90 : 10, vorzugsweise 60 : 40 bis 85 : 15 und insbesondere 75 : 25 bis 80 : 20.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Zubereitungen eine synergistische Abnahme des Reizpotentials bei gleichermaßen sehr guten anwendungstechnischen Eigenschaften, insbesondere verbesserter Rieselfähigkeit und Löslichkeit in kaltem Wasser aufweisen.

Fettalkoholsulfate

Fettalkoholsulfate, die die Komponente (a) bilden, stellen bekannte anionische Tenside dar und werden üblicherweise durch Umsetzung von Fettalkoholen mit Sulfatierungsmitteln wie Schwefelsäure, Oleum, Chlorsulfonsäure und insbesondere gasförmigem Schwefeltrioxid hergestellt. Die resultierenden

Schwefelsäurehalbester werden anschließend mit geeigneten Basen neutralisiert. Im Sinne der Erfindung sind unter den Fettalkoholsulfaten der Formel (I) Sulfatierungsprodukte von Fettalkoholen mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen zu verstehen. Typische Beispiele sind die Sulfate von Cetylalkohol und Stearylalkohol. Vorzugsweise kommen technische Fettalkoholschnitte wie beispielsweise Talgalkohol in Betracht, die in untergeordneten Mengen noch kürzer- oder längerkettige Homologe aufweisen können. Es ist ferner möglich, technische Fettalkoholschnitte in solcher Weise abzumischen, daß ein Alkoholgemisch mit einem Schwerpunkt der C-Kettenverteilung im Bereich von 16 bis 18 Kohlenstoffatomen resultiert. Dies ist beispielsweise dann vorteilhaft, wenn man den Anteil an pflanzlichen Alkoholen im Gemisch möglichst hoch einstellen will.

Alkylbenzolsulfonate

Auch Alkylbenzolsulfonate, die die Komponente (b) bilden, stellen bekannte anionische Tenside dar, die man üblicherweise durch Kernsulfonierung von linearen Alkylbenzolen herstellt und dann in geeigneter Weise neutralisiert. Typische Beispiele sind Sulfonierungsprodukte von Decylbenzol, Dodecylbenzol und Tetradecylbenzol sowie deren technische Mischungen, die in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze eingesetzt werden.

Mischung der Komponenten

Das Vermischen der Komponenten ist unkritisch. Im einfachsten Fall werden die nach der Neutralisation der rohen Sulfierprodukte resultierenden wäßrigen Pasten beispielsweise in einem Schugi-Mischer vermischt und gleichzeitig zu einem wasserfreien, stückigen Produkt verarbeitet. In gleicher Weise können auch trockenneutralisierte bzw. sprüh- oder heißdampfgetrocknete Pulver der beiden Komponenten ausgemischt werden. Weiterhin ist es möglich, eine entsprechende Mischung in situ durch Co-Sulfierung von Fettalkoholen und Alkylbenzolen, nachfolgende Neutralisation und gegebenenfalls Trocknung herzustellen. Schließlich können die sauren Sulfierprodukte auch gemeinsam neutralisiert und dann weiterverarbeitet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung geht man von einem nach konventionellen Verfahren hergestelltem Turmpulver aus, das neben typischen Waschmittelbestandteilen auch bereits eine der beiden Anionensidkomponenten enthalten kann. Das Pulver wird in einem Mischer vorgelegt und kontinuierlich mit mindestens einer der beiden Anionensidkomponenten, vorzugsweise in Form einer wäßrigen Paste versetzt, gemischt, getrocknet und gegebenenfalls weiter mechanisch verfestigt. Es resultiert ein trockenes Waschmittelpulver, -granulat oder -extrudat mit ausgezeichneten Detergenseigenschaften, hoher Auflösungsgeschwindigkeit und verminderten Reizpotential. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können wäßrige Pasten mit einem Aktivsubstanzgehalt von 10 bis 60, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%

in einem sogenannten Flashdryer, wie er von der VRV/IT erhältlich ist, getrocknet und gleichzeitig granuliert werden.

Die erfindungsgemäßen Tensidgemische zeichnen sich nicht nur durch sehr gute Detergenseigenschaften, sondern vor allem auch durch ein in synergistischer Weise vermindertes Reizpotential, d.h. verbesserte Haut- und Augenschleimhautverträglichkeit aus. Sie eignen sich daher zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln, insbesondere festen Waschmitteln, in denen sie in Mengen von 1 bis 90, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten sein können.

Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel

Typische Beispiele für Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel, die die erfindungsgemäßen wasserfreien Tensidgemische enthalten können, sind flüssige bis pastöse Textilweichspülmittel, Handgeschirrspülmittel, maschinelle Geschirrspülmittel, Klarspülmittel sowie Universal-, Haushalts- und Sanitärreiniger sowie pulverförmige bzw. granuliert Universalwaschmittel. Die Mittel können weitere typische Inhaltsstoffe wie beispielsweise Builder, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Bleichmittel, optische Aufheller, Verdickungsmittel, Soil repellants, Schauminhibitoren, Lösungsvermittler, anorganische Salze sowie Duft- und Farbstoffe aufweisen.

Geeignete **Builder** sind Zeolithe, Schichtsilicate, Phosphate sowie Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Citronensäure sowie anorganische Phosphonsäuren.

Unter den als Peroxy-**Bleichmittel** dienenden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat und das Natriumperborat-Monohydrat eine besondere Bedeutung. Weitere Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Citratperhydrate sowie H₂O₂-liefernde persäure Salze der Persäuren wie Perbenzoate, Peroxyphthalate oder Diperoxydodecandisäure. Sie werden üblicherweise in Mengen von 8 bis 25 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt ist der Einsatz von Natriumperborat-Monohydrat in Mengen von 10 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%. Durch seine Fähigkeit, unter Ausbildung des Tetrahydrats freies Wasser binden zu können, trägt es zur Erhöhung der Stabilität des Mittels bei.

Als **Verdickungsmittel** können beispielsweise gehärtetes Rizinusöl, Salze von langkettigen Fettsäuren, die vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titanstearate oder die Natrium- und/oder Kaliumsalze der Behensäure, sowie weitere polymere Verbindungen eingesetzt werden. Zu den letzten gehören bevorzugt Polyvinylpyrrolidon, Urethane und die Salze polymerer Polycarboxylate, beispielsweise homopolymerer oder copolymerer Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 bis 10%

Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise zwischen 50000 bis 120000, 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 1000000 besitzen. Beispiele hierfür sind unter dem Namen Carbopol® 940 und 941 erhältliche Polymere. Die quervernetzten Polyacrylate werden vorzugsweise in Mengen nicht über 1 Gew.-% besonders bevorzugt in Mengen von 0,2 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt.

Als **Enzyme** kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipase, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentes* gewonnen werden, eingesetzt. Ihr Anteil kann etwa 0,2 bis 2 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Zusätzlich zu mono- und polyfunktionellen Alkoholen und Phosphonaten können die Mittel weitere **Enzymstabilisatoren** enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$).

Beim Einsatz im maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche **Schauminhibitoren** zuzusetzen. Geeignete Schauminhibitoren enthalten beispielsweise bekannte Organopolysiloxane, Paraffine oder Wachse.

Beispiele

Die Rieselfähigkeit der Produkte wurde subjektiv im Klumptest bestimmt; dabei bedeutet (+) hohe Rieselfähigkeit, (-) eingeschränkte Rieselfähigkeit und (--) hohe Tendenz zur Verklumpung. Zur Bestimmung der Löslichkeit wurden 10 g der wasserfreien Rezepturen in 100 ml Wasser (30°C, 16°d) gelöst bzw. dispergiert. Nach 120 s wurden die Lösungen bzw. Dispersionen filtriert und der Rückstand getrocknet und ausgewogen. Die Angabe erfolgt in %-rel bezogen auf die eingesetzte Menge. Die Bestimmung des Reizpotentials erfolgte gemäß der OECD-Methode No.404 und der EEC Directive 84/449 EEC, Pt.B.4. Die angegebenen Reizsummenscores wurden aus den nach 24, 48 und 72 Stunden erhaltenen Reizscores gebildet. Dabei wurde der im Vergleichsversuch V1 ermittelte Reizsummenscore für ein 100 %iges C_{16/18}-Talgalkoholsulfat-Natriumsalz zu 100 % gesetzt und die in den übrigen Versuchen erhaltenen Reizsummenscores zu diesem ins Verhältnis gesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Rezepturen 1 bis 4 sind erfindungsgemäß, die Rezepturen V1 bis V5 dienen dem Vergleich.

Tabelle 1
Anwendungstechnische Eigenschaften

Zusammensetzung	1	2	3	4	5	V1	V2	V2	V3
C _{16/18} -Talgalkoholsulfat-Na-Salz	60	75	80	85	90	100	40	20	0
Dodecylbenzolsulfonat-Na-Salz	40	25	20	15	10	0	60	80	100
Rieselfähigkeit	+	+	+	+	+	--	-	--	--
Löslichkeit - Rückstand [%-rel]	43	36	28	31	37	45	57	61	65
Reizsummenscore [%-rel]	98	100	98	95	95	100	110	120	130

Patentansprüche

1. Wasserfreie Tensidgemische, enthaltend

(a) Fettalkoholsulfate der Formel (I),



in der R^1 für einen Alkylrest mit 16 und/oder 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht, und

(b) Alkylbenzolsulfonate der Formel (II),



in der R^2 für einen Alkylrest mit 10 bis 14 Kohlenstoffatomen, Ph für einen Phenylrest und X wiederum für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht,

im Gewichtsverhältnis von 50 : 50 bis 90 : 10.

2. Tensidgemische nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Komponenten (a) und (b) im Gewichtsverhältnis von 60 : 40 bis 85 : 15 enthalten.
3. Tensidgemische nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie die Komponenten (a) und (b) im Gewichtsverhältnis von 75 : 25 bis 80 : 20 enthalten.
4. Verwendung von Tensidgemischen nach Anspruch 1 zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.