

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 741 775 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:

29.10.1997 Patentblatt 1997/44

(51) Int Cl.⁶: **C11D 3/16**

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP95/00240

(21) Anmeldenummer: **95906343.9**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 95/21235 (10.08.1995 Gazette 1995/34)

(22) Anmeldetag: **24.01.1995**

(54) **WASCH- UND REINIGUNGSMITTELGEMISCHTE FÜR DEN EINSATZ IM NEUTRALEN BIS
ALKALISCHEN BEREICH**

MIXTURES OF WASHING AND CLEANING AGENTS FOR USE IN THE NEUTRAL TO ALKALINE
RANGE

MELANGES DE DETERGENTS ET DE NETTOYANTS S'UTILISANT DANS LA PLAGE ALLANT DU
NEUTRE A L'ALCALIN

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE ES FR IT LI NL

(30) Priorität: **02.02.1994 DE 4403146**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

13.11.1996 Patentblatt 1996/46

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**

40191 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

- **MEINE, Georg**
D-40822 Mettmann (DE)
- **DAUTE, Peter**
D-45127 Essen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

BE-A- 666 048

DE-A- 3 916 628

US-A- 5 171 875

EP 0 741 775 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Wasch- und/oder Reinigungsmittelabmischungen in fester oder auch flüssiger bis pastöser Form, die im praktischen Einsatz bei der Abmischung mit Wasser zu Waschflotten mit pH-Werten im neutralen bis alkalischen Bereich führen. Betroffen ist insbesondere das Gebiet entsprechender Textilwaschmittel, wobei eine besondere Zielvorstellung der erfindungsgemäßen Lehre in der positiven Beeinflussung der Waschkraft gegenüber

enzym-spezifischen Anschmutzungen liegt. Gegenstand der DE-A 39 16 628 ist die Verwendung von Estern der Borsäure mit ausgewählten monofunktionellen und/oder polyfunktionellen Alkoholen als verdickender Bestandteil in wäßrigen sauren Tensidlösungen. Besonders herausgestellt sind als die den Borsäureester-bildende Alkoholkomponente primäre oder sekundäre Alkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, die mit bis zu 20 Mol eines oder mehrerer Alkylenoxide mit 2 bis 4 C-Atomen alkoxyliert sind. Die Mitverwendung von beispielsweise 0,2 bis 10 Gew.-% solcher Borsäureester führt in sauren wäßrigen Tensidlösungen gemäß den Angaben der genannten Literaturstelle zu einer Optimierung des Fließ- und Dosierverhaltens dieser Lösungen. Gleichzeitig können optisch klare und alterungsstabile wäßrige Wertstofflösungen der genannten Art erhalten werden.

Die Lehre der im nachfolgenden geschilderten vorliegenden Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß Estern aus Borsäure und ausgewählten alkoxylierten längerkettigen Alkoholen gerade auch im Bereich üblicher Wasch- und/oder Reinigungsmittel, die bei ihrer Aufbereitung zur wäßrigen Waschflotte neutrale bis alkalische pH-Werte einstellen, wichtige Bedeutung zukommen kann. Dabei stellen in an sich bekannter Weise diese Wasch- und Reinigungsmittelgemische üblicherweise feste Wertstoffkombinationen dar, ebenso ist die Mitverwendung der erfindungsgemäß definierten Borsäureester aber auch in entsprechenden pastösen oder flüssigen Wasch- und Reinigungsmittelmischungen hilfreich.

Die im nachfolgenden geschilderte Lehre der Erfindung hat besondere Bedeutung für das Gebiet der Textilwaschmittel und hier insbesondere bei ihrem Einsatz zur Beseitigung enzym-spezifischer Anschmutzungen. Der einschlägige Stand der Technik sieht hier insbesondere die Mitverwendung von Enzymen aus den Klassen der Proteasen, der Amylasen, der Cellulasen und/oder der Lipasen vor. Durch Mitverwendung der erfindungsgemäß definierten Borsäureester in entsprechenden Waschmittelzubereitungen können deutliche Verstärkungen der Waschkrafteffekte bezüglich des hier betroffenen Bereiches von Anschmutzungen erzielt werden. Die erfindungsgemäße Lehre geht aber in der nachfolgend eingehend dargestellten Form über diese Möglichkeit hinaus.

Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind in einer ersten Ausführungsform feste, pastöse oder flüssige Wasch- und/oder Reinigungsmittel-Formulierungen, insbesondere Textilwaschmittel, die in wäßriger Abmischung pH-Werte im neutralen bis alkalischen Bereich einstellen und Aniontenside zusammen mit Niotensiden und weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen enthalten. Erfindungsgemäß sind diese Wertstoffformulierungen jetzt dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich oder anstelle wenigstens eines Anteiles der Niotenside Borsäureester von gesättigten und/oder ungesättigten 1-wertigen Alkoholen mit 8 bis 22 C-Atomen, die mit einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 C-Atomen alkoxyliert sind, enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung die Verwendung von Estern aus Borsäure und alkoxylierten Fettalkoholen mit Niotensidcharakter natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs, neben oder anstelle von üblichen Niotensidverbindungen in neutral bis alkalisch eingestellten Wasch- und Reinigungsmittelgemischen, die Abmischungen von anionischen und nichtionischen Tensidverbindungen zusammen mit weiteren üblichen Wert- und Hilfsstoffen enthalten und insbesondere für die Beseitigung enzym-spezifischer Verunreinigungen ausgelegt sind.

Einzelheiten zur erfindungsgemäßen Lehre

Die erfindungsgemäß als zusätzliches Hilfsmittel zum Einsatz kommenden Borsäureester lassen sich in ihrer chemischen Konstitution den Klassen der Mono-, der Di- und/oder der Triester der Borsäure zuordnen, wobei als esterbildende Alkoholkomponente(n) alkoxylierte langkettige monofunktionelle Alkohole beziehungsweise entsprechende Alkoholgemische verwendet worden sind.

Bezüglich dieser die Borsäureester bildenden Alkoholkomponente(n) gelten im einzelnen die folgenden Angaben: Bevorzugter Grundbaustein sind primäre Fettalkohole natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs, die geradkettig und/oder auch verzweigt sein können. Besondere Bedeutung kommt hier wieder entsprechenden Fettalkoholen mit 12 bis 20 C-Atomen und insbesondere mit 12 bis 18 C-Atomen zu. Diese Fettalkoholreste natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs können aliphatisch gesättigt, gegebenenfalls aber auch olefinisch 1- und/oder mehrfach olefinisch ungesättigt sein. Gesättigten Fettalkoholen und Verbindungen mit einer olefinischen Doppelbindung im Fettalkoholmolekül kann besondere Bedeutung zukommen.

Die Fettalkohole bilden nicht als solche die erfindungsgemäß definierten Borsäureester, ihre niederen Alkoxylate sind die esterbildenden Alkoholkomponenten. Dabei kommt den entsprechenden ethoxylierten und/oder propoxylierten Fettalkoholderivaten die entscheidende Bedeutung zu, insbesondere die E0-modifizierten Fettalkohole sind geeignete Komponenten zur Ausbildung der erfindungsgemäß zu Verwendung kommenden Borsäureester.

Der Alkoxylierungsgrad - im speziellen also die durchschnittliche Anzahl an E0-Einheiten pro Fettalkoholmolekül - kann in weiten Grenzen schwanken und beispielsweise Mittelwerte im Bereich bis 40 E0 oder auch darüber erreichen. Geeignet sind allerdings insbesondere entsprechende Fettalkoholderivate mit niedrigerem Ethoxylierungsgrad der zweckmäßigerweise im Bereich bis 20 oder 25 E0-Einheiten pro Mol Alkohol liegt. Bevorzugte, die Borsäureester bildenden alkoxylierte Alkoholkomponenten sind klassische Vertreter der nichtionischen Tenside und damit insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 9 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich bis zu 12 bis 15 E0-Einheiten pro Mol Alkohol.

In einer wichtigen Ausführungsform leiten sich die Alkoholreste der Borsäureester von entsprechenden Niotensiden auf Basis Fettalkohol und dabei insbesondere von in Textilwaschmitteln üblicherweise eingesetzten Niotensiden ab, auf deren bestimmte Beschaffenheit im Zusammenhang mit der Schilderung dieser Wertstoffkomponente im Rahmen der erfindungsgemäßen Wertstoffmischungen nachfolgend noch im einzelnen eingegangen wird.

Die alkoxylierten Alkoholreste im Borsäureester können dabei jeweils auf Basis gleicher oder auch verschiedener Fettalkohole aufgebaut sein, ebenso kann der Alkoxylierungsgrad der zur Herstellung der Borsäureester insgesamt eingesetzten alkoholischen Komponenten gleich oder verschieden sein. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß ja schon im Falle eines bestimmten Alkoxylierungsproduktes einer ausgewählten Fettalkoholgrundkomponente Stoffmischungen zum Einsatz kommen - und dann als Reaktionsprodukt vorliegen -, die bezüglich des im konkreten Fall vorliegenden Alkoxylierungsgrades lediglich über statische Mittelwerte zu kennzeichnen sind.

Auch die Struktur der Borsäureester wird in der Regel im erfindungsgemäßen Sinne über statistische Mittelwerte definiert. Gemäß den Angaben der eingangs genannten DE-A 39 16 628 sind Borsäureester befähigt, auch über ihre 3 zur Veresterung zur Verfügung stehenden Hydroxylgruppen hinaus Komplexester mit 4 Estergruppen auszubilden. Es kann dahingestellt bleiben, inwieweit sich entsprechende Estertypen im erfindungsgemäßen Sinne ausbilden können. Die zum Einsatz kommenden Borsäureester zeigen Molverhältnisse der einwertigen Alkohole zu Bor im Bereich von etwa 1 bis 3 und insbesondere im Bereich zwischen etwa 1,5 und 2,5. Wie angegeben handelt es sich bei diesen Zahlenwerten um statistische Mittelwerte.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Borsäureester beziehungsweise -estergemische kann in an sich bekannter Weise durch Umsetzung der Borsäure und der alkoxylierten Fettalkohole beziehungsweise Fettalkoholgemische in den jeweils gewünschten stöchiometrischen Verhältnissen in Gegenwart von sauren Katalysatoren bei erhöhten Temperaturen-insbesondere bei Temperaturen oberhalb 100°C - unter Entfernung des Reaktionswassers erfolgen. Die anfallenden Borsäureester sind in der Regel schwach gefärbte und beim Abkühlen kristallisierende Flüssigphasen, die sich in konventioneller Form zerkleinern lassen und damit zum Einsatz sowohl in festen wie in flüssigen beziehungsweise pastösen Waschmittelgemischen geeignet sind.

Zur Mitverwendung der erfindungsgemäß definierten Borsäureester als neue Wirkstoffkomponente in an sich bekannten Wasch- und Reinigungsmittelgemischen für deren Einsatz im neutralen bis alkalischen Bereich lassen sich die nachfolgenden 3 Ausführungsformen gegeneinander differenzieren, wenn sie auch dabei von der übergeordneten Zielvorstellung der Waschkraftverbesserung insbesondere gegenüber enzymespezifischen Anschmutzungen getragen sind:

Die erfindungsgemäßen Borsäureester können klassischen Waschmittelformulierungen zugesetzt werden, die als einen wichtigen Hilfsstoff waschaktive Enzyme, insbesondere aus der Klasse der Proteasen, der Lipasen, der Amylasen und/oder der Cellulasen enthalten. Es hat sich aber gezeigt, daß durch den Einsatz der erfindungsgemäß definierten Borsäureester gerade auf dem hier betroffenen Gebiet der Reinigung von enzymespezifischen Textilanschmutzungen wirkungsvolle Verbesserungen der Waschleistung auch dann erzielt werden können, wenn auf die Mitverwendung der in heutigen Wasch- und Reinigungsmitteln üblichen Enzymzusätze verzichtet wird. Dabei kann eine solche Substitution der genannten Hilfsstoffe auf Enzymbasis durch die erfindungsgemäß definierten Borsäureester anteilig oder auch vollständig erfolgen. Schließlich haben sich anteilsweise überraschend starke Reinigungseffekte auch dann gezeigt, wenn im Gemisch der Waschmittelwertstoffe auf die üblicherweise mitverwendeten nichtionischen Tensidverbindungen ganz oder wenigstens teilweise verzichtet wird und stattdessen die erfindungsgemäßen Borsäureester zum Einsatz kommen, die in ihrer bevorzugten Ausführungsform die niotensidischen Komponenten als Alkoholreste am Borsäureester enthalten. Die hier dargestellten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Handelns können auch miteinander verbunden werden.

Die im jeweiligen Einzelfall gewählte konkrete Ausführungsform bestimmt die Menge der zum Einsatz kommenden Borsäureester der erfindungsgemäßen Definition im Wertstoffgemisch des jeweiligen Wasch- und Reinigungsmittels. Bezogen auf diese Wert- und Hilfsstoffe üblicher Zusammensetzung kann der Gehalt an Borsäureestern im Bereich von 0,5 bis 50 Gew.-% - gegebenenfalls auch noch darüber bis beispielsweise 60 Gew.-% - liegen. Bevorzugt sind dabei Gehalte des Wert- und Hilfsstoffgemisches an Borsäureester im Bereich von 1 bis 25 Gew.-%, wobei entspre-

chenden Gehalten im Bereich von etwa 2 bis 15 Gew.-% besondere Bedeutung zukommen kann.

Dabei wird die Wahl der Einzelkomponenten des jeweiligen Wertstoffgemisches durch das umfangreiche Wissen des Standes der Technik bestimmt, auf das im nachfolgenden ohne Anspruch auf Vollständigkeit eingegangen wird. Wertstoffgemische des erfindungsgemäß betroffenen Bereiches und insbesondere Textilwaschmittel enthalten in der Angebotsform fester Zubereitungen in der Regel Abmischungen von anionischen Tensiden mit nichtionischen Tensiden zusammen mit Gerüststoffen beziehungsweise Builderkomponenten und weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen. Im Falle flüssiger Wertstoffzubereitungen kann auf die Mitverwendung von insbesondere wasserunlöslichen feinteiligen Buildersubstanzen verzichtet werden. Im einzelnen gelten die nachfolgenden Angaben:

Als tensidische Komponenten werden in Wasch- und Reinigungsmitteln üblicherweise Abmischungen von anionischen Tensiden und nichtionischen Tensiden eingesetzt. Die anionischen Tenside kommen dabei vorzugsweise in Form ihrer Alkalimetallsalze, insbesondere als Natrium- oder Kaliumsalze zum Einsatz. Wichtige Aniontenside zählen zu den Klassen der Sulfonate und/oder der Sulfate.

Als Sulfonate eignen sich insbesondere Sulfonate auf fettchemischer Basis, wie die Ester von alpha-Sulfofettsäuren, wobei die Sulfogruppe in ihrer Salzform vorliegt (Monosalz), zum Beispiel die alpha-sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Geeignet sind außerdem auch die biologisch gut abbaubaren Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Die Sulfonatgruppe ist über die gesamte Kohlenstoffkette statistisch verteilt, wobei die sekundären Alkansulfonate überwiegen. Als Nachteil der Alkansulfonate ist jedoch anzusehen, daß sie aus petrochemischen Rohstoffen gewonnen werden.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, insbesondere aus Fettalkoholen. Als Fettalkohole eignen sich die Schwefelsäuremonoester der C₁₂₋₁₈-Fettalkohole, wie Lauryl-, Myristyl-, Cetylalkohol oder Stearylalkohol, und der aus Kokosöl, Palm- und Palmkernöl gewonnenen Fettalkoholgemische, die zusätzlich noch Anteile an ungesättigten Alkoholen, zum Beispiel Oleylalkohol, enthalten können. Eine bevorzugte Verwendung finden dabei Gemische, in denen der Anteil der Alkylreste zu 50 bis 70 Gew.-% auf C₁₂, zu 18 bis 30 Gew.-% auf C₁₄, zu 5 bis 15 Gew.-% auf C₁₆, unter 3 Gew.-% auf C₁₀ und unter 10 Gew.-% auf C₁₈ verteilt sind. Der Anteil an Fettalkylsulfaten im Wirkstoffgemisch kann beispielsweise 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 15 Gew.-% betragen.

Weitere Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Darunter fallen die Mono-, Di- und Triester, sowie deren Gemische, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure. Geht man dabei von Fetten und Ölen, also natürlichen Gemischen unterschiedlicher Fettsäureglycerinester aus, so ist es erforderlich, die Einsatzprodukte vor der Sulfierung in an sich bekannter Weise mit Wasserstoff weitgehend abzusättigen, d.h. auf Iodzahlen kleiner 5, vorteilhafterweise kleiner 2, zu härten. Typische Beispiele geeigneter Einsatzstoffe sind Palmöl, Palmkernöl, Palmstearin, Olivenöl, Rüböl, Korianderöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Leinöl, Lardöl oder Schweineschmalz. Aufgrund ihres hohen natürlichen Anteils an gesättigten Fettsäuren hat es sich jedoch als besonders vorteilhaft erwiesen, von Kokosöl, Palmkernöl oder Rindertalg auszugehen. Die Sulfierung der gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen oder der Mischungen aus Fettsäureglycerinestern mit Iodzahlen kleiner 5, die Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen enthalten, erfolgt vorzugsweise durch Umsetzung mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende Neutralisierung mit wäßrigen Basen, wie sie in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/09009 angegeben ist.

Die Sulfierprodukte stellen ein komplexes Gemisch dar, das Mono-, Di- und Triglyceridsulfonate mit alpha-ständiger und/oder innenständiger Sulfonsäuregruppierung enthält. Als Nebenprodukte bilden sich sulfonierte Fettsäuresalze, Glyceridsulfate, Glycerinsulfate, Glycerin und Seifen. Geht man bei der Sulfierung von gesättigten Fettsäuren oder gehärteten Fettsäureglycerinestergemischen aus, so kann der Anteil der alpha-sulfonylierten Fettsäuredisalze je nach Verfahrensführung durchaus bis etwa 60 Gew.-% betragen.

Weitere geeignete Aniontenside sind die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen, und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Dabei können Sulfosuccinate, deren Fettalkoholreste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeschränkter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt sein.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 3 bis 25 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 5 bis 20 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische.

Insbesondere sind Salze von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit C₁₂₋₁₈-Kettenlängen in Form ihrer Gemische geeignet. Ein bevorzugt verwendetes Seifengemisch wird aus Natriumoleat und den Natriumsalzen der gesättigten

tigten C₁₂₋₁₆-Fettsäuregemische gebildet. Der Anteil an C₁₂₋₁₄-Fettsäuren in der gesättigten Komponente beträgt zweckmäßigerweise mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 75 Gew.-% (gerechnet als Fettsäure). Geeignet hierfür sind zum Beispiel Kokosfettsäuren, von denen die Anteile mit 10 und weniger C-Atomen weitgehend abgetrennt sind.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise flüssige ethoxylierte und/ oder propoxylierte mit Bevorzugung der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 9 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind Alkoholethoxylate bevorzugt, die durchschnittlich 2 bis 8 EO aufweisen. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise insbesondere C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO.

Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeschränkte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Der Gehalt der Wasch- und Reinigungsmittel an flüssigen nichtionischen Tensiden beträgt beispielsweise 15 bis 65 Gew.-%, kann aber - wie zuvor angegeben - in einer Ausführungsform auch ganz oder anteilsweise durch die erfindungsgemäß definierten Borsäureester auf Basis nichtionischer Tenside ersetzt sein.

Weitere bevorzugte Niotenside sind beispielsweise Talgfettalkohole mit 11 EO, 14 EO oder 25 EO. Nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-93/02176 können zusätzlich zu den genannten alkoxylierten Alkoholen auch alkoxylierte Alkohole mit bis zu 80 EO, vorzugsweise Talgfettalkohol mit 40 EO oder Polyethylenglykole, vorzugsweise mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 600, in Mischung mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden.

Die hier lediglich beispielhaft angegebenen Angaben sind nicht als vollständige Offenbarung aller geeigneten und in Literatur und Praxis beschriebenen Vertreter geeigneter Aniontenside und nichtionischen Tenside zu verstehen. Die Lehre der Erfindung erfaßt auch diese weiterführenden bekannten Mischungsbestandteile der hier betroffenen Art in Wertstoffgemischen für Wasch- und Reinigungsmittel. Insoweit wird auf den der Fachwelt zugänglichen druckschriftlichen Stand der Technik verwiesen.

Weitere übliche Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Wertstoffgemische sind insbesondere anorganische und/ oder organische Buildersubstanzen, Alkalicarbonat und Alkalisilikate, optische Aufheller, Bleichmittel, Vergrauungsinhibitoren sowie gegebenenfalls Schauminhibitoren, Bleichaktivatoren, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze wie Sulfate und/oder Chloride in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze.

Geeignete anorganische Buildersubstanzen sind beispielsweise Zeolithe, Phosphate und Schichtsilikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith NaA in Waschmittelqualität. Geeignet sind jedoch auch Zeolith NaX sowie Mischungen aus NaA und NaX. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für den Zeolith sind Schichtsilikate natürlichen und synthetischen Ursprungs. Derartige Schichtsilikate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen DE-B-23 34 899, EP-A-0 026 529 und DE-A-35 26 405 bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung beziehungsweise Strukturformel beschränkt.

Geeignete Substitute oder Teils Substitute für Phosphate oder Zeolithe sind insbesondere auch kristalline schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel $\text{NaNSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-01 64 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl beta- als auch delta-Natriumsilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt. Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150.000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse,

bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5.000 bis 200.000, vorzugsweise 10.000 bis 120.000 und insbesondere 50.000 bis 100.000. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Terpolymere, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol beziehungsweise Vinylalkoholderivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können, siehe hierzu beispielsweise EP-A-0 280 223.

Weitere übliche Inhaltsstoffe der erfindungsgemäß betroffenen Klasse von Wasch- und Reinigungsmitteln in Feststoffform sind wasserlösliche anorganische Salze, wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate oder Mischungen aus diesen. Insbesondere werden Alkalicarbonat und amorphes Alkalidisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, eingesetzt. Der Gehalt der Wertstoffgemische an Natriumcarbonat kann beispielsweise bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 5 Gew.-%, betragen. Der Gehalt an Natriumsilikat liegt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure oder Diperdodecandisäure.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl- beziehungsweise O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, wie Tetraacetylthyliendiamin ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether.

Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C_{18-24} -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

Als Enzyme kommen solche aus den Klassen der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen beziehungsweise 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 lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch (Per-)Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und - im konventionellen Sinne auch - für Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat und Diethylentriaminpentamethylenphosphonat und insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure in Betracht. Als Stabilisator kann aber auch beispielsweise Natriumformiat eingesetzt werden.

Als optische Aufheller können Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze eingesetzt werden. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Zusammen mit den Aufhellern werden häufig in geringen Mengen Farbstoffzusätze, insbesondere der blaue Farbstoff Tinolux^(R) (Handelsprodukt der Ciba-Geigy), mitverwendet.

Die Mischungsverhältnisse der hier ohne Anspruch auf Vollständigkeit aufgezählten üblichen Wertstoff- und Hilfsstoffkomponenten für Wasch- und Reinigungsmittel liegen im an sich bekannten Rahmen, insoweit kann auf das allgemeine Fachwissen verwiesen werden. Wie angegeben liegt eine Abweichung hier in der eingangs geschilderten

speziellen Ausführungsform, den üblicherweise eingesetzten Niotensidgehalt anteilsweise oder auch vollständig durch die erfindungsgemäß definierten Borsäureester auf Basis der notensidischen alkoxylierten Fettalkoholkomponenten zu ersetzen. Die Optimierung der jeweils zu verwendenden Menge des erfindungsgemäß definierten Borsäureester (gemisches) wird durch die sonstige Zusammensetzung des Wasch- und Reinigungsmittels entscheidend mitbestimmt und läßt sich durch einfache Vorversuche in der der Fachwelt zugänglichen Weise leicht optimieren.

Die Darstellung der Wertstoffe und Wertstoffgemische in der zuvor gebrachten Aufzählung bezieht sich primär auf die bekannten Angebotsformen fester Wasch- und Reinigungsmittel, die heute als schütt- und rieselfähige Pulver, Granulate, Extrude und dergleichen zur Verfügung stehen. Auch pastöse Angebotsformen werden dabei erfaßt. Wasch- und Reinigungsmittel in flüssiger Angebotsform unterliegen in ihrer üblichen Zusammensetzung eigenen Gesetzmäßigkeiten, die wiederum der Fachwelt hinreichend bekannt sind. Insoweit kann auf den druckschriftlichen Stand der Technik verwiesen werden. Zusätzlich zu den zuvor genannten Komponenten enthalten solche Formulierungen häufig organische Lösungsmittel, wobei hier insbesondere mono- und/oder polyfunktionelle Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, in Betracht kommen. Bevorzugte Alkohole sind Ethanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie deren Gemische. Die Mittel enthalten beispielsweise 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% Ethanol oder ein beliebiges Gemisch aus Ethanol und 1,2-Propandiol oder insbesondere aus Ethanol und Glycerin. Ebenso ist es möglich, daß die erfindungsgemäßen Waschmittel in flüssiger bis pastöser Form entweder zusätzlich zu den mono- und/oder polyfunktionellen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen oder auch ausschließlich Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2.000, vorzugsweise bis 600, insbesondere in Mengen von etwa 2 bis 17 Gew.-% enthalten.

Bei Haschmittelzubereitungen in flüssiger bis pastöser Form kann es sich um wäßrige oder um im wesentlichen wasserfreie Mittel handeln. Dabei bedeutet "im wesentlichen wasserfrei" im Rahmen dieser Erfindungsbeschreibung, daß das Mittel vorzugsweise kein freies, nicht als Kristallwasser oder in vergleichbarer Form gebundenes Wasser enthält. In einigen Fällen sind geringe Mengen an freiem Wasser tolerierbar, insbesondere in Mengen bis zu 5 Gew.-%. Bevorzugte im wesentlichen wasserfreie Waschmittel in flüssiger bis pastöser Form enthalten 20 bis 65 Gew.-% flüssige nichtionische Tenside und Wasser in Mengen von 0 bis 5 Gew.-%. Als weitere Inhaltsstoffe können die genannten Aniontenside sowie beispielsweise Bleichmittel, Verdickungsmittel, Gerüstsubstanzen, anorganische Salze, Schauminhibitoren, Enzyme, optische Aufheller, sowie Farb- und Duftstoffe enthalten sein, so wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung W0-A-92/02610 beschrieben sind. Unter den als Peroxy-Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat und das Natriumperborat-Monohydrat eine besondere Bedeutung. Weitere Bleichmittel sind beispielsweise H_2O_2 , Peroxycarbonat, Citratperhydrate sowie H_2O_2 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 Titan-Stearate oder die Natrium- und/oder Kaliumsalze der Behensäure, Alkylglykoside wie in den deutschen Patentanmeldungen DE 40 26 809, DE 40 26 471 und DE 41 02 502 beschrieben sowie weitere polymere Verbindungen eingesetzt werden. Zu den letzteren gehören die bereits zuvor genannten Mischungskomponenten wie Polyvinylpyrrolidon, Urethane und die Salze polymerer Polycarboxylate. Neben den zuvor genannten Polyacrylaten, Polymethacrylaten und insbesondere Copolymeren der Acrylsäure mit Maleinsäure 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^(R) 940 und 941 erhältlichen Polymere. Die quervernetzten Polyacrylate werden vorzugsweise in Mengen nicht über 2 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von bis 1 Gew.-% eingesetzt.

Die wasserhaltigen flüssigen bis pastösen Waschmittel sind vorzugsweise frei von Peroxy-Bleichmitteln. Sie enthalten vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% und insbesondere 10 bis 35 Gew.-% an nichtionischen Tensiden sowie 20 bis 55 Gew.-% und insbesondere 25 bis 45 Gew.-% Wasser. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten flüssige bis pastöse Mittel 10 bis 20 Gew.-% ethoxylierte Fettalkohole, vorzugsweise einen primären C_{12-18} -Fettalkohol mit durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol. Besonders bevorzugt sind flüssige bis pastöse Konzentrate, die 20 bis 35 Gew.-% an nichtionischen Tensiden, insbesondere 22 bis 32 Gew.-% eines primären C_{12-18} -Fettalkohols mit durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol, 28 bis 40 Gew.-% Wasser sowie 5 bis 17 Gew.-% mono- und/oder polyfunktionelle Alkohole mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen enthalten. Dabei können die Mittel zusätzlich etwa 5 bis 20 Gew.-% eines partiell veresterten Copolymerisates enthalten, wie es in der europäischen Patentanmeldung 367 049 beschrieben ist. Diese partiell veresterten Polymere werden durch Copolymerisation von (a) mindestens einem C_{4-28} -Olefin oder Mischungen aus mindestens einem C_{4-28} -Olefin mit bis zu 20 Mol-% C_{1-28} -Alkylvinylethern und (b) ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen im Molverhältnis 1:1 zu Copolymerisaten mit K-Werten von 6 bis 100 und anschließende partielle Veresterung der Copolymerisate mit Umsetzungspro-

dukten wie C₁₋₁₃-Alkoholen, C₈₋₂₂-Fettsäuren, C₁₋₁₂-Alkylphenolen, sekundären C₂₋₃₀-Aminen oder deren Mischungen mit mindestens einem C₂₋₄-Alkylenoxid oder Tetrahydrofuran sowie Hydrolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate zu Carboxylgruppen erhalten, wobei die partielle Veresterung der Copolymerisate so weit geführt wird, daß 5 bis 50 % der Carboxylgruppen der Copolymerisate verestert sind. Bevorzugte Copolymerisate enthalten als ethylenisch ungesättigtes Dicarbonsäureanhydrid Maleinsäureanhydrid. Die partiell veresterten Copolymerisate können entweder in Form der freien Säure oder vorzugsweise in partiell oder vollständig neutralisierter Form vorliegen. Vorteilhafterweise werden die Copolymerisate in Form einer wäßrigen Lösung, insbesondere in Form einer 40 bis 50 Gew.-%igen Lösung eingesetzt. Durch den Einsatz dieser partiell veresterten Copolymerisate werden konzentrierte wäßrige Flüssigwaschmittel erhalten, die unter dem alleinigen Einfluß der Schwerkraft und ohne Einwirkung sonstiger Scherkräfte fließfähig sind. Vorzugsweise beinhalten die konzentrierten wäßrigen Flüssigwaschmittel partiell veresterte Copolymerisate in Mengen bis 15 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 12 Gew.-%.

Der pH-Wert der erfindungsgemäß insbesondere bevorzugten konzentrierten fließfähigen Wasch- und Reinigungsmittel beträgt im allgemeinen 7 bis 10,5, vorzugsweise 7 bis 9,5 und insbesondere 7 bis 8,5. Die Einstellung höherer pH-Werte, beispielsweise oberhalb von 9, kann durch den Einsatz geringer Mengen an Natronlauge oder an alkalischen Salzen, wie Natriumcarbonat oder Natriumsilikat, erfolgen. Die erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel weisen im allgemeinen Viskositäten zwischen 150 und 10.000 mPas auf (Brookfield-Viskosimeter, Spindel 1, 20 Umdrehungen pro Minute, 20°C). Dabei sind bei den im wesentlichen wasserfreien Mitteln Viskositäten zwischen 150 und 5.000 mPas bevorzugt. Die Viskosität der wäßrigen Mittel liegt vorzugsweise unter 2.000 mPas und liegt insbesondere zwischen 150 und 1.000 mPas.

Auch die hier zuletzt besprochenen flüssigen Angebotsformen für Wasch- und Reinigungsmittel können die üblicherweise mitverwendeten Zusatzstoffe, beispielsweise Salze von Polycarbonsäuren oder Polyphosphonsäuren, optische Aufheller, Enzyme, Enzymstabilisatoren, geringe Mengen an neutralen Füllsalzen, sowie Farb- und Duftstoffe, Trübungsmittel oder Perlglanzmittel, enthalten. Im einzelnen gelten dabei die zuvor im Zusammenhang mit Festwaschmitteln gemachten speziellen Angaben, unter Berücksichtigung des allgemeinen Fachwissens.

Die nachfolgenden Beispiele beschreiben charakteristische Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Lehre.

Beispiele

Die nachfolgenden Beispiele beschreiben die in tabellarischer Form zusammengefaßten Waschergebnisse aus Serienversuchen, die unter Standardbedingungen mit jeweils einem der nachfolgenden drei Waschmittelgemische erhalten werden:

Waschmittel I (WM I):	Flüssigwaschmittel gemäß üblicher Praxis (Stand der Technik)
-----------------------	--

Waschmittel II (WM II):	Die Rezeptur des WM I wird derart abgewandelt, daß anstelle des Niotensidgehaltes mengengleich ein Niotensid-Borsäureester im Sinne der erfindungsgemäßen Definition zum Einsatz kommt.
-------------------------	---

Waschmittel III (WM III):	Den in mengengleichen Verhältnissen eingesetzten Waschmittelkomponenten aus WM I wird der Niotensid-Borsäureester im Sinne der erfindungsgemäßen Definition in beschränkter Menge (10 Gew.-% - bezogen auf Gehalt an freiem Niotensid) als zusätzliche Komponente zugemischt.
---------------------------	---

Im einzelnen gelten dabei die folgenden Angaben:

Herstellung und Definition des Niotensid-Borsäureesters im Sinne der Erfindung:

1738 g (3,5 Mol) des unter der Handelsbezeichnung "Dehydol LT 7" (C₁₂₋₁₈-Fettalkohol mit 7 EO) von der Anmelderin vertriebenen nichtionischen Tensids wurden in Gegenwart von 13,8 g p-Toluolsulfonsäure als Katalysator mit 108 g (1,8 Mol) Borsäure unter Rühren auf ca. 110°C erhitzt. Innerhalb von 5 Stunden wurde die Temperatur auf 150°C erhöht und das entstehende Reaktionswasser über einen Wasserabscheider abgetrennt. Das Reaktionsprodukt - statistisch der Diester der Borsäure mit "Dehydol LT 7" - wurde quantitativ als leicht gelbe langsam kristallisierende Flüssigkeit erhalten.

Die Waschmittelgrundrezeptur und ihre Komponenten:

Aniontensid: Handelsprodukt "Sulfofon K 35" der Anmelderin (wäßrig-pastöse Zubereitung auf Basis von C₁₂₋₁₈-Fettalkoholsulfat mit überwiegendem Gehalt an Natriumlaurylsulfat)

EP 0 741 775 B1

Destillierte Fettsäuren: Handelsprodukt "Edenor K 12-18" der Anmelderin (zum weitaus überwiegenden Anteil Fettsäuren des Bereichs C₁₂₋₁₈ mit einem Gehalt von ca. 10 Gew.-% olefinisch ungesättigten Säuren)

KOH als Festsubstanz

Ethanol in beschränkter Menge als Lösungsvermittler

Nichtionische Tensidverbindung wie zuvor angegeben ("Dehydol LT 7")

Die Rezepturen der 3 eingesetzten Waschmittel WM I bis III sind im einzelnen die folgenden:

Tabelle I

(Zahlenwerte in Gew.-%)			
	WM I	WM II	WM III
Sulfofon K 35	5	5	5
Edenor K 12-18	5	5	5
KOH	1,2	1,2	1,2
Ethanol	5	5	5
Dehydol LT 7	15	0	15
Nio-Borsäureester	0	15	1,5
Wasser	Rest	Rest	Rest

Standardbedingungen der Textilwäsche:

Launderometer, 40°C beziehungsweise 60°C, Enzymzusatz (soweit vorgesehen) 1 Gew.-%, 4 g/l WM I, II beziehungsweise III, 17° dH

Bestimmung des Waschergebnisses in allen Fällen als %-Remission (% R)

Unter jeweils identischen Bedingungen wurden Vergleichswäschen an unterschiedlichen Standard-Anschmutzungen mit den drei zuvor definierten Waschmittelmischungen I bis III durchgeführt und die am gewaschenen Gut bestimmten Remissionswerte in Beziehung zueinander gesetzt.

In den nachfolgenden Zusammenfassungen sind die jeweils miteinander zu vergleichenden Proben, die (jeweils identischen) Waschbedingungen und die gemessenen Waschergebnisse (% R) den jeweiligen Waschmitteln I bis III zugeordnet und zusammengefaßt.

Tabelle 2

5	Wasch- temp. °C	Anschmutzung	Enzym	I	II	III
10	40	Blut-Milch-Ruß	Protease	55,1	60,3	66,7
	40	Blut-Milch-Ruß	Lipase	32,9	44,3	34,2
	40	Blut-Milch-Ruß	Cellulase	36,4	44	40,4
15	40	Blut-Milch-Ruß	-	22,8	25,3	24,7
	40	durchschnittl. 3 Enzym-An- schmutzungen	Lipase	45,6	48,6	-
20	40	dto.	Cellulase	50,3	51,5	-
25	40	Ei-Ruß	-	26,8	28,4	28,7
	40	Blut-Milch-Ruß	-	22,8	25,3	24,7
	40	Gras	-	78,6	79,7	79,3
30	40	durchschnittl. 2 kosm. An- schmutzungen	-	46,4	46,6	48,9
35	40	Milch-Kakao	-	40,1	39,1	41,3
	60	Blut	Protease	40,8	42,8	40,6
	60	Blut	Cellulase	35,3	36,7	34,8
40	60	durchschnittl. 2 kosm. An- schmutzungen	Cellulase	52,8	52,5	54,6

Fortsetzung Tabelle 2

5	Wasch- temp. °C	Anschmutzung	Enzym	I	II	III
10	40	Milch-Kakao	Protease	51,2	50,4	53,6
	40	Blut	Protease	68,7	68,1	72,4
15	40	durchschnittl.				
		3 Fett/Pigment	Cellulase	47,8	48,8	48,8
	40	Gras	Cellulase	80,9	81,8	81,6
	40	Gras	Lipase	79,5	80,2	80,8
20	40	durchschnittl.				
		2 kosm. An- schmutzungen	Cellulase	47,4	49,4	47,7
25						

Der Vergleich der Zahlenwerte zeigt in der überwiegenden Anzahl der miteinander in Vergleich zu setzenden Waschergebnisse die erhöhten Remissionswerte der mit den erfindungsgemäßen Waschmittel typen II und III erzielten Waschergebnisse. Interessant ist insbesondere, daß sich diese Tendenz auch bei den enzymfreien Waschmittelformulierungen ausprägt, wenn auch absolut gesehen die hier erzielten Waschergebnisse - voraussehbar - niedriger liegen als bei der Mitverwendung von Enzymen.

Patentansprüche

1. Feste, pastöse oder flüssige Wasch- und/oder Reinigungsmittel-Formulierungen, insbesondere Textilwaschmittel, die in wäßriger Abmischung pH-Werte im neutralen bis alkalischen Bereich einstellen und Aniontenside zusammen mit Niotensiden und weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich oder anstelle wenigstens eines Anteiles der Niotenside Borsäureester von gesättigten und/oder ungesättigten 1-wertigen Alkoholen mit 8 bis 22 C-Atomen, die mit einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 C-Atomen alkoxyliert sind, enthalten.
2. Wasch- und/oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Mono-, Di- und/oder Triester der Borsäure mit alkoxylierten Fettalkoholresten, vorzugsweise mit 1,5 bis 2,5 (statistischer Mittelwert) entsprechenden Fettalkoholresten im Molekül, enthalten.
3. Wasch- und/oder Reinigungsmittel nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Alkoholreste der Borsäureester von entsprechenden Niotensiden auf Fettalkoholbasis, insbesondere von in Textilwaschmitteln üblicherweise eingesetzten Niotensiden, ableiten, die insbesondere mit bis zu 25 Alkylenoxidresten (statistischer Mittelwert) substituiert sind.
4. Wasch- und/oder Reinigungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Borsäureester in Mengen von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 25 Gew.-% - Gew.-% jeweils bezogen auf Wertstoffgemisch - enthalten, wobei Gehalte im Bereich von 2 bis 15 Gew.-% besonders bevorzugt sein können.
5. Wasch- und/oder Reinigungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Borsäureester von primären Fettalkoholen mit 12 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, die mit bis zu 20 Mol E0 und/oder P0 alkoxyliert sind, ableiten.

6. Wasch- und/oder Reinigungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie Borsäureester von wenigstens überwiegend ethoxylierten Fettalkoholen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs mit bevorzugt 2 bis 10 EO-Einheiten (Mittelwert) pro Fettalkoholmolekül enthalten.
- 5 7. Wasch- und/oder Reinigungsmittel nach Ansprüchen 1 bis 6, daß die Borsäureester in Mitteln zur Behandlung enzymspezifischer Verunreinigungen, und dabei insbesondere unter gleichzeitigem Zusatz von Proteasen, Lipasen, Cellulasen und/oder Amylasen, zum Einsatz kommen.
- 10 8. Verwendung von Estern aus Borsäure und alkoxylierten Fettalkoholen mit Niotensidcharakter natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs, neben oder anstelle von üblichen Niotensidverbindungen in neutral bis alkalisch eingestellten Wasch- und/oder Reinigungsmittelgemischen, die Abmischungen von anionischen und nichtionischen Tensidverbindungen zusammen mit weiteren üblichen Wert- und Hilfsstoffen enthalten und insbesondere für die Beseitigung enzymspezifischer Verunreinigungen ausgelegt sind.
- 15 9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß Ester der Borsäure mit im Mittel 1 bis 3 ethoxylierten Fettalkoholresten im Molekül verwendet werden, die sich bevorzugt von Fettalkoholen beziehungsweise entsprechenden Alkoholgemischen mit 12 bis 22 C-Atomen, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen, ableiten.
- 20 10. Verwendung nach Ansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Borsäureester Textilwaschmitteln zugesetzt werden, die waschaktive Enzyme enthalten oder Textilwaschmittelgemischen ohne Enzymzusatz zur Verstärkung deren Reinigungswirkung gegenüber enzymspezifischen Verschmutzungen zugemischt werden.
- 25 11. Verwendung nach Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Borsäureester in Flüssigwaschmittel-Zubereitungen mitverwendet werden.

Claims

- 30 1. Solid, paste-form or liquid detergent and/or cleaner formulations, more particularly laundry detergents, which in the form of water-containing mixtures have pH values in the neutral to alkaline range and contain anionic surfactants together with nonionic surfactants and other typical auxiliaries and additives, characterized in that, in addition to the nonionic surfactants or instead of at least part of the nonionic surfactants, they contain boric acid esters of saturated and/or unsaturated monohydric alcohols containing 8 to 22 carbon atoms which are alkoxyated with one or more alkylene oxides containing 2 to 4 carbon atoms.
- 35 2. Detergents and/or cleaners as claimed in claim 1, characterized in that they contain mono-, di- and/or triesters of boric acid with alkoxyated fatty alcohol residues, preferably 1.5 to 2.5 (statistical mean value) corresponding fatty alcohol residues in the molecule.
- 40 3. Detergents and/or cleaners as claimed in claims 1 and 2, characterized in that the alcohol residues of the boric acid esters are derived from corresponding nonionic surfactants based on fatty alcohols, more particularly from the nonionic surfactants typically used in laundry detergents, which are substituted in particular by up to 25 alkylene oxide units (statistical mean value).
- 45 4. Detergents and/or cleaners as claimed in claims 1 to 3, characterized in that they contain the boric acid esters in quantities of 0.5 to 50% by weight and preferably in quantities of 1 to 25% by weight, based on the mixture of useful materials, contents of 2 to 15% by weight being particularly preferred.
- 50 5. Detergents and/or cleaners as claimed in claims 1 to 4, characterized in that the boric acid esters are derived from primary fatty alcohols containing 12 to 22 carbon atoms and preferably 12 to 18 carbon atoms which are alkoxyated with up to 20 moles of EO and/or PO.
- 55 6. Detergents and/or cleaners as claimed in claims 1 to 5, characterized in that they contain boric acid esters of at least predominantly ethoxylated fatty alcohols of natural and/or synthetic origin preferably containing 2 to 10 EO units (mean value) per fatty alcohol molecule.
7. Detergents and/or cleaners as claimed in claims 1 to 6, characterized in that the boric acid esters are used in formulations for the treatment of enzyme-specific soils, more particularly in conjunction with proteases, lipases,

cellulases and/or amylases.

8. The use of esters of boric acid and alkoxyated fatty alcohols of natural and/or synthetic origin and nonionic surfactant character in addition to or instead of typical nonionic surfactant compounds in neutral to alkalized detergent and/or cleaner mixtures which contain mixtures of anionic and nonionic surfactant compounds together with other standard useful materials and auxiliaries and which are intended in particular for the removal of enzyme-specific soils.
9. The use claimed in claim 8, characterized in that esters of boric acid with on average 1 to 3 ethoxylated fatty alcohol residues in the molecule, which are preferably derived from fatty alcohols or corresponding alcohol mixtures containing 12 to 22 carbon atoms and more particularly 12 to 18 carbon atoms, are used.
10. The use claimed in claims 8 and 9, characterized in that the boric acid esters are added to laundry detergents containing washing-active enzymes or to enzyme-free laundry detergent mixtures to enhance their cleaning performance with respect to enzyme-specific soils.
11. The use claimed in claims 8 to 10, characterized in that the boric acid esters are used in liquid detergent formulations.

Revendications

1. Formulations de produits de lavage et/ou de nettoyage solides, pâteuses ou liquides, en particulier des produits de lavage pour textiles, qui ajustent les valeurs de pH en mélange aqueux dans la plage neutre à alcaline, et qui renferment des agents tensioactifs anioniques conjointement à des agents tensioactifs non ioniques et à d'autres adjuvants et additifs usuels, caractérisées en ce qu'elles renferment en supplément ou à la place d'au moins une fraction des agents tensioactif non ioniques, un ester d'acide borique d'alcools monovalents saturés et/ou non saturés ayant de 8 à 22 atomes de carbone qui sont alcoylés avec un ou plusieurs oxydes d'alkylène ayant de 2 à 4 atomes de carbone.
2. Produits de lavage et/ou de nettoyage selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils renferment des mono-, di- et/ou triesters d'acide borique avec des radicaux d'alcools gras alcoylés, de préférence avec 1,5 à 2,5 (valeur moyenne statistique) radicaux d'alcools gras correspondants dans la molécule.
3. Produits de lavage et/ou de nettoyage selon les revendications 1 et 2, caractérisés en ce que les radicaux alcools des esters d'acide borique dérivent des agents tensioactifs non ioniques correspondants à base d'alcools gras, en particulier des agents tensioactifs non ioniques mis en oeuvre habituellement dans les produits de lavage pour articles textiles qui sont substitués en particulier avec jusqu'à 25 radicaux d'oxyde d'alkylène (valeur moyenne statistique).
4. Produits de lavage et/ou de nettoyage selon les revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'ils renferment les esters d'acide borique en quantités allant de 0,5 à 50 % en poids, de préférence de 1 à 25 % en poids, à chaque fois rapporté au mélange de substances de valeur, tandis que les teneurs dans la plage de 2 à 15 % en poids peuvent être particulièrement préférées.
5. Produits de lavage et/ou de nettoyage selon les revendications 1 à 4, caractérisés en ce que les esters d'acide borique dérivent d'alcools gras primaires, ayant de 12 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone qui sont alcoylés avec jusqu'à 20 mol d'OE et/ou d'OP.
6. Produits de lavage et/ou de nettoyage selon les revendications 1 à 5, caractérisés en ce qu'ils renferment des esters d'acide borique d'alcools gras éthoxylés au moins d'une manière prédominante, d'origine naturelle et/ou synthétique avec de préférence de 2 à 10 unités d'OE (valeur moyenne) par molécule d'alcool gras.

7. Produits de lavage et/ou de nettoyage selon les revendications 1 à 6, caractérisés en ce que les esters d'acide borique viennent à l'utilisation dans des agents pour le traitement d'impuretés spécifiques d'enzyme et par là en particulier en ajoutant simultanément des protéases, des lipases, des cellulases et/ou des amylases.
8. Utilisation d'esters d'acide borique et d'alcools gras alcoylés ayant un caractère d'agent tensioactif non ionique, d'origine naturelle et/ou synthétique, à côté de ou à la place de composés tensioactifs non ioniques usuels dans des mélanges de produits de lavage et/ou de nettoyage ajustés d'une manière neutre à alcaline, qui renferment des mélanges de composés tensioactifs anioniques et non ioniques conjointement avec d'autres substances de valeur et des adjuvants usuels et sont en particulier disponibles pour l'élimination d'impuretés spécifiques d'enzyme.
9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que des esters d'acide borique avec en moyenne de 1 à 3 radicaux d'alcools gras éthoxylés dans la molécule sont utilisés, qui dérivent de préférence d'alcools gras ou de mélanges d'alcools correspondants ayant de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier de 12 à 18 atomes de C.
10. Utilisation selon les revendications 8 et 9, caractérisée en ce qu'on ajoute les esters d'acide borique aux produits de lavage pour textiles qui renferment des enzymes actives pour le lavage ou sont mélangés aux mélanges de produits de lavage pour textiles sans ajout d'enzyme en vue de renforcer leur action de nettoyage par rapport aux salissures spécifiques d'un enzyme.
11. Utilisation selon les revendications 8 à 10, caractérisée en ce qu'on utilise conjointement les esters d'acide borique dans des préparations pour produits de lavage liquides.