

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 622 448 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.07.1999 Patentblatt 1999/29

(51) Int Cl.⁶: **C11D 3/20**, C11D 3/12,
C11D 3/37

(21) Anmeldenummer: **94104556.9**

(22) Anmeldetag: **23.03.1994**

(54) **Waschmittel**

Detergent

Détergent

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **24.04.1993 DE 4313529**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.11.1994 Patentblatt 1994/44

(73) Patentinhaber: **Clariant GmbH**
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• **Dany, Franz-Josef, Dr.**
D-50374 Erftstadt (DE)
• **Gohla, Werner**
D-53859 Niederkassel (DE)
• **Leupold, Ernst Ingo, Dr.**
D-61267 Neu-Anspach (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 480 757

- **DATABASE WPI Week 9110, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-069133 & JP-A-3 017 193 (KAWA-KEN-FINE CHEM) 25. Januar 1991**
- **DATABASE WPI Week 9136, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-262295 & JP-A-3 170 410 (KAWA-KEN-FINE CHEM K) 29. November 1989**
- **CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 98, no. 14, 4. April 1983, Columbus, Ohio, US; abstract no. 109307e, Seite 109 ;Spalte R ; & CS-A-189 228 (HELL JIRI ET AL.) 1. August 1982**

EP 0 622 448 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

[0001] Die Erfindung betrifft ein Waschmittel mit 5 bis 50 Gew%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew%, mindestens eines Tensids, 0,5 bis 60 Gew%, vorzugsweise 5 bis 60 Gew%, Gerüststoffen sowie üblichen Waschhilfsstoffen.

[0002] Die Verwendung silikatischer Waschmittel-Gerüststoffe, sog. Builder, wie z.B. Zeolith A und/oder kristallines Natrium-schichtsilikat in Kombination mit organischen Polycarbonsäuren, z.B. Citronensäure oder deren Salzen, ist aus der EP-0 405 122 A2 bekannt. Erwünscht ist, daß derartige Polycarbonsäuren die Waschleistung der damit ausgestatteten Waschmittel erhöhen und in ökologischer Hinsicht weitgehend unbedenklich, d.h. biologisch gut abbaubar sind. Diese Forderung umfaßt auch ein ausgeprägtes Kalkbindevermögen, das über einen Temperaturbereich von 20 bis 90°C, wie er bei der Haushaltswäsche üblich ist, soweit wie möglich erhalten bleiben soll.

[0003] Wie nun überraschenderweise gefunden wurde, erfüllt die sogenannte Polyglykoldisäure (CAS-Nr. 39927-08-7) im weitesten Sinne diese Anforderungen. Bei Raumtemperatur beträgt das Kalkbindevermögen von Polyglykoldisäure 220 mg Ca/g, bei 60 und 90°C immerhin noch 80 mg Ca/g, während die Citronensäure nur Kalkbindevermögen von 195 mg Ca/g bei Raumtemperatur und 30 mg Ca/g bei 90°C besitzt.

[0004] Im einzelnen ist das Waschmittel der Erfindung nunmehr dadurch gekennzeichnet, daß es neben anderen Gerüststoffen 3 bis 11 Gew% Polyglykoldisäure enthält.

[0005] Darüber hinaus kann das Waschmittel der Erfindung wahlweise oder bevorzugt dadurch gekennzeichnet sein, daß es

a) neben kristallinem Natrium-Schichtsilikat 3 bis 10 Gew% Polyglykoldisäure enthält;

b) neben Zeolith A 7 bis 10 Gew% Polyglykoldisäure enthält;

c) neben kristallinem Natrium-Schichtsilikat und Zeolith A 5 bis 10 Gew% Polyglykoldisäure enthält.

[0006] Waschmittelformulierungen, die neben kristallinem Na-Schichtsilikat und/oder Zeolith A Polyglykoldisäure in Konzentrationen von 3 bis 10 Gew% enthalten, liefern überwiegend sehr gute Waschleistungen sowohl bezüglich der Schmutzentfernung als auch bezüglich der Verhinderung von Gewebeablagerungen.

[0007] Dieses Verhalten soll anhand nachstehender Beispiele erläutert werden. Die Herstellung der Waschmittel erfolgte nach dem Sprühnebelmischverfahren. Hierbei kam ein Freifallmischer zur Anwendung, in dem die festen pulverförmigen Bestandteile vorgemischt wurden. Die flüssigen Bestandteile wurden dann auf die trockene Vormischung aufgedüst. Die Arbeitsweise ist im einzelnen in der Zeitschrift "Seifen, Fette, Öle, Wachse" 99 (1973), S. 351 - 357 beschrieben.

T a b e l l e 1
Waschmittel-Formulierungen

Inhaltsstoff[Gew%] / Beispiel	1*)	2	3	4	5*)	6	7	8	9	10	11	12**)
Polyglykoldisäure	-	3,0	6,0	10,0	-	3,0	6,0	10,0	6,0	6,0	6,0	-
Natrium-Schicht-silikat SKS-6***)	25,0	25,0	25,0	25,0	-	-	-	-	5,0	10,0	12,5	-
Soda	-	-	-	-	15,0	15,0	15,0	15,0	10,0	5,0	-	20,0
Zeolith A	-	-	-	-	25,0	25,0	25,0	25,0	20,0	15,0	12,5	24,3
NaBO ₃ · H ₂ O	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	13,9
TAED	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	2,3
Anionische Tenside (LAS)	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Nichtionische Tenside	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	3,7
Rest übliche Waschmittelbestandteile ad 100 Gew%												

*) Vergleichsbeispiele ohne Polyglykoldisäure
 **) Vergleichsbeispiel kommerzielles Waschmittelkonzentrat
 ***) Fa. Hoechst AG, Frankfurt/Main
 TAED = Tetraacetyllethylendiamin
 LAS = Lineare Alkylbenzolsulfonate

[0008] Die in Tabelle 1 angegebenen Versuchsformulierungen (Beispiele 1 bis 12) einschließlich einem kommerziellen Waschmittel wurden entsprechend nachstehenden Bedingungen waschtechnisch geprüft:

Primärwaschwirkung (Schmutzentfernung):

[0009] Nur Hauptwaschgang (Lochkartengesteuerte Haushaltswaschmaschine des Typs Miele TMT)

Dosierung: 100 g / Waschgang

Wasserhärte: 18 °dH

Waschtemperatur: 40 und 60°C

Testgewebe: EMPA Baumwolle (BW) mit Standardanschmutzung 101
WFK Polyester/Baumwolle (PE/BW) 2:1 mit Standardanschmutzung 20C

Ballastgewebe: EMPA Baumwolle
WFK Baumwolle
WFK Polyester/Baumwolle 2:1
Doppelripp
Frottee
(EMPA = Eidgenössische Materialprüfungsanstalt St. Gallen, Schweiz; WFK = Wäschereiforschung Krefeld)

[0010] Die Schmutzentfernung wurde am gewaschenem Testgewebe durch optische Remissionsmessung bei 460 nm (Gerät Datacolor 3890) nach der sogenannten Differenzmethode bestimmt entsprechend folgender Gleichung:

$$\% \Delta R = \% R_g - \% R_u$$

% ΔR = % Remissionsdifferenz (Maß für Schmutzentfernung)

% R_g = % Remission des gewaschenen Testgewebes

% R_u = % Remission des ungewaschenen Testgewebes

Sekundärwaschwirkung (Inkrustierung)

[0011]

Hauptwaschgang: 25 Waschzyklen
Dosierung: 100 g / Waschgang
Wasserhärte: 18 °dH
Waschtemperatur: 40 und 60°C

Test-/Ballastgewebe: EMPA Baumwolle
WFK Baumwolle
WFK Polyester/Baumwolle 2:1
Doppelripp
Frottee

[0012] Die Gewebeablagerungen (Inkrustierungen) wurden in Form der anorganischen Gewebeasche als prozentualer Glührückstand bei 800°C bestimmt.

[0013] In Tabelle 2 sind die mit den Beispielen 1 - 12 erhaltenen Waschergebnisse zusammengestellt. Bei der Primärwaschwirkung sind die jeweiligen Einzelergebnisse, die an den Testgeweben BW 101 (EMPA) und PE/BW 20C (WFK) gemessen wurden, wiedergegeben. Die Sekundärwaschwirkung ist in Form der durchschnittlichen Aschewerte (Mittel aus 5 Testgeweben) aufgeführt. Wie ersichtlich sind die erfindungsgemäßen Beispiele 2 - 4 und 8 - 11 den Vergleichsbeispielen 1 und 5 (ohne Polyglykoldisäure) in jeder Hinsicht überlegen. Aber auch im Vergleich mit dem kommerziellen Waschmittelkonzentrat Nr. 12 zeigen die erfindungsgemäßen Beispiele 2 - 4 und 8 - 11 eine eindeutig bessere Waschleistung. Die Beispiele 6 und 7 stellen Grenzfälle dar, die zeigen, daß Zeolith A im allgemeinen nicht die gute Waschwirkung zeigt, wie SKS 6, weshalb ohne SKS 6 mehr als 6 Gew% Polyglykoldisäure im Waschmittel vorhanden sein sollten.

T a b e l l e 2

Waschergebnisse

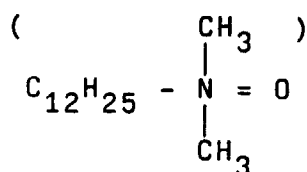
Ergebnisse	Beispiel	1*)	2	3	4	5*)	6	7	8	9	10	11	12**)
ΔR % BW 101 (EMPA)		28,0	30,8	31,6	32,5	25,0	28,3	29,8	30,8	33,1	32,8	32,5	29,8
ΔR % PE/BW 20C (WFK)		17,0	18,7	19,2	19,7	16,0	17,3	17,8	18,1	19,9	19,5	19,4	17,7
% Asche (25 Wäschen)		2,0	1,7	1,6	1,3	2,7	2,3	1,9	1,5	1,2	1,4	1,5	1,9

*) Vergleichsbeispiele ohne Polyglykoldisäure

**) Vergleichsbeispiel kommerzielles Waschmittelkonzentrat

[0014] Unter anionischen Tensiden sind die wasserlöslichen Salze höherer Fettsäuren oder Harzsäuren, wie Natrium- oder Kaliumseifen von Kokos-, Palmkern- oder Rüböl sowie von Talg und Gemischen davon zu verstehen. Weiterhin zählen dazu höhere alkylsubstituierte, aromatische Sulfonate, wie lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylrest (LAS), Alkyl-naphthalinsulfonate, Alkyltoluolsulfonate, Alkylxylolsulfonate oder Alkylphenolsulfonate; Fettalkoholsulfate ($R-CH_2-O-SO_3Na$; $R = C_{11-17}$) oder Fettalkoholethersulfate, wie Alkalilaurylsulfat oder Alkali-hexadecylsulfat, Triethanolaminlaurylsulfat, Natrium- oder Kaliumoleylsulfat, Natrium- oder Kaliumsalze von mit 2 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxyliertem Laurylsulfat. Weitere geeignete anionische Tenside sind sekundäre lineare Alkylsulfonate sowie α -Olefin-sulfonate mit einer Kettenlänge von 12 - 20 C-Atomen.

[0015] Unter nichtionischen Tensiden (Nonionics) sind solche Verbindungen zu verstehen, die eine organische, hydrophobe Gruppe sowie einen hydrophilen Rest aufweisen, z.B. die Kondensationsprodukte von Alkylphenolen oder höheren Fettalkoholen mit Ethylenoxid (Fettalkoholethoxylate), die Kondensationsprodukte von Polypropylen-glykol mit Ethylenoxid oder Propylenoxid, die Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit dem Reaktionsprodukt aus Ethylen-diamin und Propylenoxid, sowie langkettige tertiäre Aminoxide



[0016] Schließlich umfassen Tenside mit zwitterionischem (ampholytischem) Charakter folgende Verbindungen: Derivate von aliphatischen, sekundären und tertiären Aminen oder quaternären Ammoniumverbindungen mit 8 bis 18 C-Atomen und einer hydrophilen Gruppe im aliphatischen Rest, wie z.B. Natrium-3-dodecylaminopropionat, Natrium-3-dodecylaminopropansulfonat, 3-(N,N-Dimethyl-N-hexadecyl-ammonium)propan-1-sulfonat oder Fettsäureaminoalkyl-N,N-dimethylacetobetain, wobei die Fettsäure 8 bis 18 C-Atome und der Alkylrest 1 - 3 C-Atome enthält.

[0017] Als Waschhilfsstoffe gemäß der Erfindung eignen sich schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende anorganische Komplexbildner.

[0018] Brauchbare, schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende Salze sind beispielsweise die Bicarbonate oder Carbonate der Alkalien, weiterhin die Alkalisalze von organischen, nicht kapillaraktiven, 1 bis 8 C-Atome enthaltenden Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Sulfocarbonsäuren. Hierzu gehören beispielsweise wasserlösliche Salze der Benzol-, Toluol- oder Xylolsulfonsäure, wasserlösliche Salze der Sulfoessigsäure, Sulfobenzoessäure oder Salze von Sulfodicarbonsäuren sowie die Salze der Essigsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Oxydiessigsäure ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOH}$), Oxydibernsteinsäure, 1,2,3,4-Cyclopentantetracarbonsäure, Polycarboxylate, Polyacrylsäure und Polymaleinsäure. Zu den organischen Komplexbildnern gehören beispielsweise Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure oder Polyalkylen-polyamin-N-polycarbonsäuren.

[0019] Waschhilfsstoffe gemäß der Erfindung umfassen ferner Produkte wie die Alkali- oder Ammoniumsalze der Schwefelsäure, Borsäure, Alkylen-, Hydroxyalkylen- oder Aminoalkylenphosphonsäure sowie Bleichmittel, Stabilisatoren für Peroxidverbindungen (Bleichmittel) und wasserlösliche organische Komplexbildner.

[0020] Im einzelnen gehören zu den Bleichmitteln Natriumperboratmono- oder tetrahydrat, Na-Percarbonat, die Alkalisalze der Peroxomono- oder Peroxodischwefelsäure, die Alkalisalze der Peroxodiphosphorsäure ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$), und Alkalisalze von Peroxocarbonsäuren, wie Diperoxododekandisäure. Als Stabilisatoren für diese Bleichmittel fungieren z.B. wasserlösliches, gefälltes Magnesiumsilikat, organische Komplexbildner wie die Alkalisalze der Iminodiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Tetraacetylenethyldiamin (TAED), Methylendiphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und Nitrilotrismethylenphosphonsäure.

[0021] Waschhilfsstoffe, die das Schmutztragevermögen von Waschflotten erhöhen, wie Carboxymethylcellulose, Carboxymethylstärke, Methylcellulose oder Copolymere von Maleinsäureanhydrid mit Methylvinylether oder Acrylsäure, Schaumregulatoren, wie Mono- und Dialkylphosphorsäureester mit 16 bis 20 C-Atomen im Alkylrest sowie optische Aufheller, Desinfizienzien und Enzyme, wie Proteasen, Amylasen, Lipasen, können ebenfalls zusätzliche Bestandteile des Waschmittels der Erfindung sein.

Patentansprüche

1. Waschmittel mit 5 bis 50 Gew% mindestens eines Tensids, 0,5 bis 60 Gew% Gerüststoffen sowie üblichen Waschhilfsstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß es neben anderen Gerüststoffen 3 bis 11 Gew% Polyglykoldisäure ent-

hält.

2. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es neben kristallinem Natrium-Schichtsilikat 3 bis 10 Gew% Polyglykoldisäure enthält.
3. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es neben Zeolith A 7 bis 10 Gew% Polyglykoldisäure enthält.
4. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es neben kristallinem Natrium-Schichtsilikat und Zeolith A 5 bis 10 Gew% Polyglykoldisäure enthält.

Claims

1. A detergent with 5 to 50% by weight of at least one surfactant, 0.5 to 60% by weight of builders as well as conventional laundry aids, containing 3 to 11% by weight of polyglycol diacid besides other builders.
2. A detergent as claimed in claim 1, containing 3 to 10% by weight of polyglycol diacid besides crystalline sodium sheet silicate.
3. A detergent as claimed in claim 1, containing 7 to 10% by weight of polyglycol diacid besides zeolite A.
4. A detergent as claimed in claim 1, containing 5 to 10% by weight of polyglycol diacid besides crystalline sodium sheet silicate and zeolite A.

Revendications

1. Produit de lavage contenant 5 à 50 % en poids d'au moins un agent tensioactif, 0,5 à 60 % en poids d'adjuvants et des produits auxiliaires usuels pour produits de lavage, caractérisé en ce qu'il contient, avec d'autres adjuvants, de 3 à 11 % en poids d'acide polyglycoldioïque.
2. Produit de lavage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient, avec un silicate de sodium cristallin lamellaire, de 3 à 10% en poids d'acide polyglycoldioïque.
3. Produit de lavage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient, avec de la zéolithe A, 7 à 10 % en poids d'acide polyglycoldioïque.
4. Produit de lavage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient, avec un silicate de sodium cristallin lamellaire et de la zéolithe A, 5 à 10 % en poids d'acide polyglycoldioïque.