



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 308 499 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
07.05.2003 Patentblatt 2003/19

(51) Int Cl.7: **C11D 1/72, C11D 3/37,
C11D 3/38, C11D 3/22**

(21) Anmeldenummer: **02023859.8**

(22) Anmeldetag: **24.10.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• **Kischkel, Ditmar
40789 Monheim (DE)**
• **Weuthen, Manfred, Dr.
40764 Langenfeld (DE)**
• **Elsner, Michael
42579 Heiligenhaus (DE)**

(30) Priorität: **02.11.2001 DE 10153768**

(71) Anmelder: **Cognis Deutschland GmbH & Co. KG
40589 Düsseldorf (DE)**

(54) **Tensidmischung mit Hydroxymischethern und Polymeren**

(57) Die Erfindung betrifft Tensidmischungen aus Hydroxymischethern und Polymeren, gegebenenfalls in Verbindung mit in Spül- und Reinigungsmittel üblichen Inhaltsstoffen, gegebenenfalls mit weiteren nichtionischen Tensiden und anionischen Tensiden, sowie die

Verwendung derartiger Tensidmischungen zur Herstellung von Reinigerlösungen mit verbesserter Wirkung gegen Wiederanschmutzung.

EP 1 308 499 A1

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft Tensidmischungen aus Hydroxymischethern und Polymeren, gegebenenfalls in Verbindung mit in Spül- und Reinigungsmittel üblichen Inhaltsstoffen, gegebenenfalls mit weiteren nichtionischen Tensiden und anionischen Tensiden, sowie die Verwendung derartiger Tensidmischungen zur Herstellung von Reinigerlösungen mit verbesserter Wirkung gegen Wiederanschmutzung.

Stand der Technik

10 **[0002]** Mittel für das Spülen und Reinigen harter, nichttextiler Oberflächen, die im Haushalt und Gewerbesektor vorkommen sollen meist bei Anwendung ein geringfügiges Schaumvolumen entwickeln, das sich innerhalb von wenigen Minuten signifikant weiter verringert. Mittel dieser Art sind seit langem bekannt und im Markt etabliert. Es handelt sich dabei im wesentlichen um wässrige Tensidlösungen unterschiedlicher Art mit oder ohne Zusatz von Buildern, Lösungsvermittlern (Hydrotropen) oder Lösungsmitteln. Zum Nachweis der Wirksamkeit bei Beginn der Reinigungsarbeit wird vom Verbraucher zwar ein gewisses Schäumen der Anwendungslösung gewünscht, der Schaum soll jedoch rasch zusammenfallen, damit einmal gereinigte Flächen nicht nachgewischt werden müssen. Zu diesem Zweck werden Mittel der genannten Art üblicherweise mit schwach schäumenden nichtionischen Tensiden versetzt.

20 **[0003]** Besonders an maschinell gespültes Geschirr werden heute höhere Anforderungen gestellt als an manuell gespültes Geschirr. So wird auch ein von Speiseresten völlig gereinigtes Geschirr dann als nicht einwandfrei bewertet, wenn es nach dem maschinellen Geschirrspülen noch weißliche, auf Wasserhärte oder anderen mineralischen Salzen beruhende Flecken aufweist, die mangels Netzmittel aus eingetrockneten Wassertropfen stammen.

25 **[0004]** Um glanzklares und fleckenloses Geschirr zu erhalten, setzt man daher Klarspüler ein. Der Zusatz von flüssigem oder festem Klarspüler, der separat zugegeben werden kann, oder bereits in gebrauchsfertiger Darreichungsform mit dem Reinigungsmittel und/oder Regeneriersalz zusammen ("2 in 1", "3 in 1", z.B. in Form von Tabs und Pulvern) vorliegt, sorgt dafür, dass das Wasser möglichst vollständig vom Spülgut abläuft, sodass die unterschiedlichen Oberflächen am Ende des Spülprogramms rückstandsfrei und glänzend sind.

30 **[0005]** Marktübliche Klarspülmittel stellen Gemische z.B. aus nichtionischen Tensiden, Lösungsvermittlern, organischen Säuren und Lösungsmitteln, Wasser sowie ggf. Konservierungsmittel und Duftstoffe dar.

35 **[0006]** Die Aufgabe der Tenside in diesen Mitteln besteht darin, die Grenzflächenspannung des Wassers so zu beeinflussen, dass es in einem möglichst dünnen, zusammenhängenden Film vom Spülgut ablaufen kann, so dass beim anschließenden Trocknungsvorgang keine Wassertropfen, Streifen oder Filme zurückbleiben (sogenannte Netzwirkung bzw. Netzverhalten). Deswegen müssen Tenside in Klarspülern auch den durch Speisereste auftretenden Schaum in der Geschirrspülmaschine dämpfen. Da die Klarspüler meist Säuren für eine Verbesserung des Klartrokeneffekts enthalten, müssen die eingesetzten Tenside zusätzlich relativ hydrolyseunempfindlich gegenüber Säuren sein.

40 **[0007]** Klarspüler werden sowohl im Haushalt als auch im gewerblichen Bereichen eingesetzt. In Haushaltsgeschirrspülern wird der Klarspüler meist nach dem Vorspül- und Reinigungsgang bei knapp 40°C-65°C zudosiert. Die gewerblichen Geschirrspülmaschinen arbeiten mit nur einer Reinigungsflotte, die lediglich durch Zugabe der Klarspüllösung aus dem vorhergehenden Spülvorgang erneuert wird. Es findet also während des gesamten Spülprogrammes kein vollständiger Wasseraustausch statt. Daher muss der Klarspüler auch schaumdämpfend wirken, temperaturstabil sein bei einem starken Temperaturgefälle von 85-35°C und außerdem ausreichend stabil gegen Alkali und Aktivchlor sein.

45 **[0008]** Weiterhin sollte es durch den Einsatz von Klarspülern möglich sein, die zu reinigenden bzw. zu spülenden Oberflächen derart auszustatten, dass sich beim nächsten Reinigungsvorgang Verschmutzungen leichter ablösen lassen.

50 **[0009]** In der Deutschen Offenlegungsschrift **DE-A1 19738866** werden Tensidmischungen aus Hydroxymischethern und nichtionischen Tensiden, wie Fettalkoholpolyethylenglycol/polypropylenglycolether, gegebenenfalls endgruppenverschlossen, beschrieben, die ein sehr gutes Schaumverhalten aufweisen und in Klarspülmitteln hervorragende Klarspüleffekte zeigen. Aus der Deutschen Offenlegungsschrift **DE-OS 2432757** ist bekannt, dass Hydroxymischether als Schaumdämpfungsmittel in Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel eingesetzt werden.

55 **[0010]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Tensidmischungen zur Herstellung von Spül- und Reinigungsmittel bereitzustellen, die gleichzeitig ein gutes Schaum- und Reinigungsverhalten, insbesondere jedoch ein sehr gutes Ablaufverhalten, durch ein verbessertes Benetzungsverhalten an verschiedenen Oberflächen, zeigen. Dadurch entsteht an den gereinigten Oberflächen ein besonders guter visuellen Eindruck, der sich durch einen erhöhten Glanz auszeichnet. Weiterhin ist eine hohe Materialverträglichkeit, insbesondere mit Kunststoffen festzustellen. Außerdem sollten sich vereinfacht feste Reiniger-Formulierungen herstellen lassen. Weiterhin sollen die zu reinigenden bzw. zu

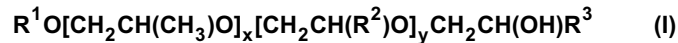
spülenden Oberflächen derart ausgestattet werden, dass sich beim nächsten Reinigungsvorgang Verschmutzungen leichter ablösen lassen.

[0011] Die Aufgabe konnte gelöst werden durch die erfindungsgemäße Kombination von Hydroxymischethern und Polymeren im erfindungsgemäßen Mischungsverhältnis. Durch die sehr gute Benetzungsfähigkeit wird ein fleckenloser Glanz der zu reinigenden Oberflächen erzielt. Der Zusatz von Polymeren zu Klarspülmitteln führt dazu, dass bei der nächsten Reinigung sonst stark anhaftende und häufig kritische Anschmutzungen wie z.B. stärkehaltige Anschmutzungen, sich vollständig entfernen lassen. Diese Anschmutzungen lassen sich ohne zusätzliche manuelle Bearbeitung des Spülgutes entfernen.

Beschreibung der Erfindung

[0012] Gegenstand der Erfindung sind Tensidmischungen enthaltend,

(a) Hydroxymischether der Formel (I),



in der R¹ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff oder einen Methyl-, oder Ethylrest, R³ für einen Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, x für 0 oder 1 bis 60, y für 1 bis 80 steht und die Alkyleneinheiten sowohl in Blockform (blocked) als auch in beliebiger Reihenfolge (randomized) vorliegen können, und

(b) Polymere.

Hydroxymischether

[0013] Hydroxymischether der Formel (I) werden üblicherweise hergestellt durch Umsetzung von 1,2-Epoxyalkanen (R³CHOCH₂), wobei R³ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22, insbesondere 6 bis 16 Kohlenstoffatomen steht, mit alkoxylierten Alkoholen. Bevorzugt im Sinne der Erfindung werden solche Hydroxymischether, die sich von Alkoxylenen von einwertigen Alkoholen der Formel R¹-OH ableiten, wobei R¹ für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 4 bis 22, vorzugsweise mit 6 bis 16, insbesondere 8 bis 10 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele für geeignete geradkettige Alkohole sind Butanol-1, Capronalkohol, Önanthalkohol, Caprylalkohol, Pelargonalkohol, Caprinalkohol, Undecanol-1, Laurylalkohol, Tridecanol-1, Myristylalkohol, Pentadecanol-1, Palmitylakohol, Heptadecanol-1, Stearylalkohol, Nonadecanol-1, Arachidylalkohol, Heneicosanol-1, Behenylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen anfallen. Beispiele für verzweigte Alkohole sind sogenannte Oxoalkohole, die meist 2 bis 4 Methylgruppen als Verzweigungen tragen und nach dem Oxoprozess hergestellt werden und sogenannte Guerbetalkohole, die in 2-Stellung mit einer Alkylgruppe verzweigt sind. Geeignete Guerbetalkohole sind 2-Ethylhexanol, 2-Butyloctanol, 2-Hexyldecanol und/oder 2-Octyldodecanol. Die Alkohole werden in Form ihrer Alkoxylen eingesetzt, die durch Umsetzung der Alkohole in beliebiger Reihenfolge (randomized, mit statistischer Verteilung durch das vorherige Vermischen der Alkoxylierungsreagenzien) mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid, hergestellt werden, oder durch blockweisen Umsatz mit den Alkylenoxiden in einer bestimmten Reihenfolge (blocked). Bevorzugt werden Alkoxylen von Alkoholen, die durch Umsetzung mit 0 oder 1 bis 60 Mol Propylenoxid (x = 0, 1-60) und 1 bis 80 Mol (y = 1-80) von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid (R² = Wasserstoff, Methyl-Rest, Ethyl-Rest) entstehen eingesetzt. Hydroxymischether, die sich aus anwendungstechnischer Sicht in den Tensidmischungen als besonders geeignet erwiesen haben, folgen der Formel (I) in der x für 0 und y für Zahlen von 1 bis 80, vorzugsweise von 20 bis 60, insbesondere für 35 bis 50 steht.

In einer besonderen Ausführungsform sind solche Tensidmischungen geeignet, die Hydroxymischether enthalten, bei denen x für 0 und y für Zahlen von 20 bis 60, vorzugsweise für 35 bis 50 steht.

[0014] Besonders bevorzugt sind solche Tensidmischungen, die Hydroxymischether enthalten, bei denen R¹ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, R³ für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, y für Zahlen von 20 bis 60, vorzugsweise für 35 bis 50 steht. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform beschreibt Hydroxymischether, bei denen R¹ für linearen Alkylrest mit 4 bis 22, insbesondere bevorzugt mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, R³ für einen linearen Alkylrest mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen steht. Ganz besonders bevorzugt sind hierbei ethoxylierte (R²=H) Hydroxymischether (x = 0), wobei y für Zahlen von 2 bis 40 steht. Ebenso bevorzugt sind jedoch auch ethoxylierte (R²=H) Hydroxymischether, die sich von einem Oxoalkohol ableiten, R¹ also für eine verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen und y für 40 bis 60 steht.

Polymere

[0015] Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte VinylpyrrolidonNinylimidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen (Lamequat®L/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amodimethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der **FR 2252840 A** sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

[0016] Weiterhin in Frage kommt der Einsatz von anionischen, zwitterionischen, amphoteren und nichtionischen Polymeren. Als anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, VinylpyrrolidonNinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/ Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, VinylpyrrolidonNinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymer sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage. Weitere geeignete Polymere sind in **Cosm.Toil. 108, 95 (1993)** aufgeführt. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Tensidmischungen kationischen Polymere, die Monomereinheiten der Formel **(Ia)** aufweisen,



worin n eine Zahl zwischen 2 und 4, bevorzugt 3 ist, R¹ für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht und R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder eine C₁₋₄-Alk(en)ylgruppe stehen, X⁻ ein Anion aus der Gruppe der Halogenidanionen oder ein Monoalkylanion der Schwefelsäurehalbester repräsentiert. Die Polymere enthalten die Monomereinheiten mit der Formel **(Ia)** bevorzugt in einem Anteil von 10 Mol-% bis 80 Mol-%, besonders bevorzugt von 20 Mol-% bis 60 Mol-%. Die Polymere weisen dadurch eine signifikante Soil-Release-Wirkung auf. Neben den Monomereinheiten mit der Formel **(Ia)** können als Comonomere ungesättigte Monocarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und dergleichen, Olefine, wie Ethylen, Propylen und Buten, Alkylester von ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure, deren Alkoholkomponenten Alkylgruppen von 1 bis 6 C-Atomen enthalten, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, sowie deren Hydroxyderivate wie 2-Hydroxy-Ethylmethacrylat, mit ungesättigten Gruppen versehene, gegebenenfalls weiter substituierte, aromatische Verbindungen wie Styrol, Methylstyrol, Vinylstyrol und heterocyclische Verbindungen wie Vinylpyrrolidon eingesetzt werden. Als Comonomere werden bevorzugt Acrylsäure Methacrylsäure und ihre C₁-C₆-Ester verwendet.

[0017] Weiterhin bevorzugt sind Tensidmischungen die Polymere enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Polymerisaten bzw. Copolymeren von Monomeren wie Trialkylammoniumalkyl(meth)acrylat bzw. -acrylamid, Dialkyldiallyldiammoniumsalzen, polymeranaloge Umsetzungsprodukte von Ethern oder Estern von Polysacchariden mit Ammoniumseitengruppen, Guar-, Cellulose- und Stärkederivate, Polyaddukte von Ethylenoxid mit Ammoniumgruppen, Polyester und Polyamide mit quartären Seitengruppen. Insbesondere bevorzugt ist der Einsatz von Polyacrylsäure Copolymeren, z.B. Versicol E11® oder Glascol E11® (Allied Colloids), Polyacrylamidopropansulfonsäure z.B. Rheothik 80-11® (Cognis), Trimethylammoniumpropylmethacrylamid-Natriumacrylat-Ethylacrylat-Polymer z.B. Polyquart Ampho 149® Cognis. Weiterhin bevorzugt sind quaternierte Proteinhydrolysate z.B. Gluadin WQ® (Cognis).

[0018] Bevorzugt ist ebenfalls der Einsatz von schmutzabweisenden Polymeren ("soil repellants"). Hier kommen solche Stoffe in Frage, die vorzugsweise Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen enthal-

ten, wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenglycolterephthalat im Bereich von 50 : 50 bis 90 : 10 liegen kann. Das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglycoleinheiten liegt insbesondere im Bereich von 750 bis 5000, d.h., der Ethoxyierungsgrad der Polyethylenglycolgruppenhaltigen Polymere kann ca. 15 bis 100 betragen. Die Polymeren zeichnen sich durch ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis 200.000 aus und können eine Block-, vorzugsweise aber eine Random-Struktur aufweisen. Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/Polyethylenglycolterephthalat von etwa 65 : 35 bis etwa 90 : 10, vorzugsweise von etwa 70 : 30 bis 80 : 20. Weiterhin bevorzugt sind solche Polymeren, die verknüpfende Polyethylenglycol-einheiten mit einem Molekulargewicht von 750 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis etwa 3000 und ein Molekulargewicht des Polymeren von etwa 10.000 bis etwa 50.000 aufweisen. Beispiele für handelsübliche Polymere sind die Produkte Milease® T (ICI) oder Repelotex® SRP 3 (Rhône-Poulenc).

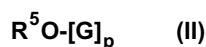
[0019] In einer weiteren Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Tensidmischungen die Komponenten (a) und (b) im Gewichtsverhältnis 0,1:1 bis 1000:1, vorzugsweise 1:1 bis 100:1, insbesondere bevorzugt 5:1 bis 20:1.

Nichtionische Co-Tenside

[0020] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Tensidmischungen nichtionische Co-Tenside enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden, Alkoxyaten von Alkanolen, endgruppenverschlossenen Alkoxyaten von Alkanolen ohne freie OH-Gruppen, alkoxylierten Fettsäureniedrigalkylestern, Aminoxyden, Alkylphenolpolyglycolethern, Fettsäurepolyglycolestern, Fettsäureamidpolyglycolethern, Fettaminpolyglycolethern, alkoxylierten Triglyceriden, Mischethern bzw. Mischformalen, Fettsäure-N-alkylglucamiden, Proteinhydrolysaten (insbesondere pflanzlichen Produkten auf Weizenbasis), Polyolfettsäureestern, Zuckerestern, Sorbitanestern und Polysorbitaten. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

[0021] In einer weiteren Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Tensidmischungen Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (II),



in der R^5 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Übersichtsarbeit von Biermann et al. in **Starch/Stärke** **45**, **281** (1993), B.Salka in **Cosm.Toil.** **108**, **89** (1993) sowie J.Kahre et al. in **SÖFW-Journal Heft 8**, **598** (1995) verwiesen. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Der Alkylrest R^5 kann sich von primären gesättigten Alkoholen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol-1, Capronalkohol, Önanthalkohol, Capryllkohol, Pelargonalkohol, Caprinalkohol, Undecanol-1, Laurylalkohol, Tridecanol-1, Myristylalkohol, Pentadecanol-1, Cetylalkohol, Palmitylalkohol, Heptadecanol-1, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Nonadecanol-1, Arachidylalkohol, Heneicosanol-1, und Behenylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestem oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Der Alkenylrest R^5 kann sich von primären ungesättigten Alkoholen ableiten. Typische Beispiele ungesättigter Alkohole sind Undecen-1-ol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Ricinolalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Gadoleylalkohol, Arachidonalkohol, Erucaalkohol, Brassidylalkohol, Palmoleylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt werden Alkyl- bzw. Alkenylrest R^5 , die sich von primären Alkoholen mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen ableiten. Insbesondere geeignet sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8 - C_{10} , die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8 - C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_{9/11}$ -Oxoalkohole. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^5 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten.

[0022] Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (II) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d.h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muss und hier insbesondere die Werte p = 1 bis 3 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis

2,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 2,0 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,7 liegt. Bevorzugt werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (II) eingesetzt, wobei p für Zahlen von 1 bis 3 und R⁵ für einen Alkylrest mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen steht.

5

Alkoxylate von Alkanolen mit oder ohne Endgruppenverschluß

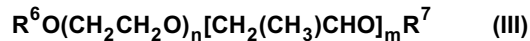
[0023] Bevorzugt sind die weiteren nichtionische Tenside ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkoxy-
10
laten von Alkanolen, insbesondere Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykoether (FAEO/PO) der Formel (III)
bzw. Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykoether (FAPO/EO) der Formel (IV), endgruppenverschlossene Alko-
xylate von Alkanole, insbesondere endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykoether
bzw. endgruppenverschlossene Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykoether, und Fettsäureniedrigalkylester
und Aminoxiden.

15

Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykoether

[0024] Bevorzugt werden Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykoether der Formel (III), die gegebenenfalls
endgruppenverschlossen sind,

20



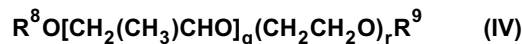
eingesetzt, in der R⁶ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, R⁷ für H oder einen Alkylrest mit 1
bis 8 C-Atomen, n für eine Zahl von 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 30, insbesondere 1 bis 15, und m für 0 oder eine
25
Zahl von 1 bis 10 steht.

25

Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykoether

[0025] Ebenso geeignet sind Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykoether der Formel (IV), die gegebenenfalls
30
endgruppenverschlossen sind,

30



in der R⁸ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, R⁹ für H oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen,
35
q für eine Zahl von 1 bis 5 und r für eine Zahl von 0 bis 15 steht. Weiterhin bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen
Tensidmischungen Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykoether der Formel (III), in der R⁶ für einen aliphatischen,
gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, n für eine Zahl von 1 bis 10, und
m für 0 und R⁷ für Wasserstoff steht. Es handelt sich hierbei um Anlagerungsprodukte von 1 bis 10 Mol Ethylenoxid
40
an monofunktionelle Alkohole. Als Alkohole sind die oben beschriebenen Alkohole wie Fettalkohole, Oxoalkohole und
Guerbetalkohole geeignet. Auch geeignet sind von solchen Alkoholethoxylenen solche, die eine eingeeengte Homolo-
genverteilung aufweisen.

35

40

[0026] Weitere geeignete Vertreter von nichtendgruppenverschlossenen Vertretern sind solche der Formel (III), in
der R⁶ für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, n für eine
45
Zahl von 2 bis 7, m für eine Zahl von 3 bis 7 und R⁷ für Wasserstoff steht. Es handelt sich hierbei um Anlagerungs-
produkte von zunächst mit 2 bis 7 Mol Ethylenoxid und dann mit 3 bis 7 Mol Propylenoxid alkoxylierten monofunktion-
ellen Alkohole der schon beschriebenen Art. Die endgruppenverschlossenen Verbindungen der Formel (III) sind mit
einer Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen verschlossen (R⁷). Häufig werden derartige Verbindungen in der Literatur auch
als Mischether bezeichnet. Geeignete Vertreter sind Methylgruppenverschlossene Verbindungen der Formel (III), in
50
denen R⁶ für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, n für
eine Zahl von 2 bis 7, m für eine Zahl von 3 bis 7 und R⁷ für eine Methylgruppe steht. Derartige Verbindungen können
leicht durch Umsetzung der entsprechenden nicht endgruppenverschlossenen Fettalkoholpolyethylenglykol/polypro-
pylenglykoether mit Methylchlorid in Gegenwart einer Base hergestellt werden. Geeignete Vertreter von alkylgruppen-
verschlossenen Verbindungen sind solche der Formel (III), in denen R⁶ für einen aliphatischen, gesättigten, geradket-
55
tigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, n für eine Zahl von 5 bis 15, m für 0 und R⁷ für eine Alkylgruppe
mit 4 bis 8 C-Atomen steht. Bevorzugt wird der Endgruppenverschluß mit einer geradkettigen oder verzweigten Bu-
tylgruppe durchgeführt, indem der entsprechende Fettalkoholpolyethylenglykoether mit n-Butylchlorid oder mit tert.
Butylchlorid in Gegenwart von Basen umgesetzt wird.

55

[0027] Anstelle der Verbindungen der Formel (III) oder in Mischung mit ihnen können gegebenenfalls endgruppenverschlossene Fettalkoholpolypropylen glykol/polyethylenglykolether der Formel (IV) enthalten sein.

[0028] Derartige Verbindungen werden beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift **DE-A1 4323252** beschrieben. Besonders bevorzugte Vertreter der Verbindungen der Formel (IV) sind solche, in denen R⁸ für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, q für eine Zahl von 1 bis 5, r für eine Zahl von 1 bis 6 und R⁹ für Wasserstoff steht. Es handelt sich hierbei vorzugsweise um Anlagerungsprodukte von 1 bis 5 Mol Propylenoxid und von 1 bis 6 Mol Ethylenoxid an monofunktionelle Alkohole, die bereits im Zusammenhang mit den Hydroxymischethern als geeignet beschrieben worden sind.

Alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester

[0029] Als alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester kommen Tenside der Formel (V) in Betracht,



in der R¹⁰CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹¹ für Wasserstoff oder Methyl, R¹² für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und w für Zahlen von 1 bis 20 steht. Typische Beispiele sind die formalen Einschubprodukte von durchschnittlich 1 bis 20 und vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid in die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl- und tert.-Butylester von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinensäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Üblicherweise erfolgt die Herstellung der Produkte durch Insertion der Alkylenoxide in die Carbonylesterbindung in Gegenwart spezieller Katalysatoren, wie z.B. calcinierter Hydrotalcit. Besonders bevorzugt sind Umsetzungsprodukte von durchschnittlich 5 bis 10 Mol Ethylenoxid in die Esterbindung von technischen Kokosfettsäuremethylestem.

Aminoxide

[0030] Als Aminoxide können Verbindungen der Formel (VI) und/oder (VII) eingesetzt werden.



[0031] Bei der Herstellung der Aminoxide der Formel (VI) geht man von tertiären Fettaminen aus, die mindestens einen langen Alkylrest aufweisen, und oxidiert sie in Gegenwart von Wasserstoffperoxid. Bei den im Sinne der Erfindung in Betracht kommenden Aminoxiden der Formel (VI), steht R¹³ für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, sowie R¹⁴ und R¹⁵ unabhängig voneinander für R¹³ oder einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise werden Aminoxide der Formel (VI) eingesetzt, in der R¹³ und R¹⁴ für C_{12/14}- bzw. C_{12/18}-Kokosalkylreste stehen und R¹⁵ einen Methyl- oder einen Hydroxyethylrest bedeutet. Ebenfalls bevorzugt sind Aminoxide der Formel (VI), in denen R¹³ für einen C_{12/14}- bzw. C_{12/18}-Kokosalkylrest steht und R¹⁴ und R¹⁵ die Bedeutung eines Methyl- oder Hydroxyethylrestes haben. Weitere geeignete Aminoxide sind **Alkylamidoaminoxide** der Formel (VII), wobei der Alkylamidorest R²³CONH durch die Reaktion von linearen oder verzweigten Carbonsäuren, vorzugsweise mit 6 bis 22, bevorzugt mit 12 bis 18 Kohlen-

stoffatomen, insbesondere aus C_{12/14}- bzw. C_{12/18}- Fettsäuren mit Aminen entsteht. Dabei stellt R²⁴ eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe dar mit 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und R¹⁴ und R¹⁵ haben die in Formel (VI) angegebene Bedeutung.

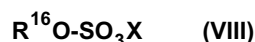
[0032] Als weiter nichtionische Tenside können Alkylphenolpolyglycoether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycoether, Fettaminpolyglycoether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester und Polysorbate eingesetzt werden.

Anionische Co-Tenside

[0033] Typische Beispiele für anionische Co-Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, sekundäre Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkyl- und/oder Alkenylsulfate, Alkylethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform können die Tensidmischungen anionische Tenside enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten, Alkylethersulfaten, Alkylbenzolsulfonaten, Monoglycerid(ether)-sulfaten und Alkansulfonaten, insbesondere Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, sekundäre Alkansulfonate und lineare Alkylbenzolsulfonate

Alkyl- und/oder Alkenylsulfate

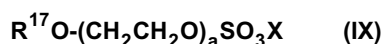
[0034] Unter Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten, die auch häufig als Fettalkoholsulfate bezeichnet werden, sind die Sulfatierungsprodukte primärer Alkohole zu verstehen, die der Formel (VIII) folgen,



in der R¹⁶ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele für Alkylsulfate, die im Sinne der Erfindung Anwendung finden können, sind die Sulfatierungsprodukte von Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technischen Gemischen, die durch Hochdruckhydrierung technischer Methylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelenschen Oxosynthese erhalten werden. Die Sulfatierungsprodukte können vorzugsweise in Form ihrer Alkalisalze und insbesondere ihrer Natriumsalze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Alkylsulfate auf Basis von C_{16/18}-Talgfettalkoholen bzw. pflanzliche Fettalkohole vergleichbarer C-Kettenverteilung in Form ihrer Natriumsalze.

Alkylethersulfate

[0035] Alkylethersulfate ("Ethersulfate") stellen bekannte anionische Tenside dar, die großtechnisch durch SO₃ oder Chlorsulfonsäure (CSA)-Sulfatierung von Fettalkohol- oder Oxoalkoholpolyglycolthern und nachfolgende Neutralisation hergestellt werden. Im Sinne der Erfindung kommen Ethersulfate in Betracht, die der Formel (IX) folgen,



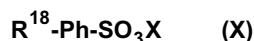
in der R¹⁷ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, a für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele sind die Sulfate von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassi-

EP 1 308 499 A1

dylalkohol sowie deren technische Mischungen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze. Die Ethersulfate können dabei sowohl eine konventionelle als auch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Ethersulfaten auf Basis von Addukten von durchschnittlich 2 bis 3 Mol Ethylenoxid an technische C_{12/14}- bzw. C_{12/18}- Kokosfettalkoholfraktionen in Form ihrer Natriumund/oder Magnesiumsalze.

Alkylbenzolsulfonate

[0036] Alkylbenzolsulfonate folgen vorzugsweise der Formel (X),



in der R¹⁸ für einen verzweigten, vorzugsweise jedoch linearen Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, Ph für einen Phenylrest und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Vorzugsweise werden Dodecylbenzolsulfonate, Tetradecylbenzolsulfonate, Hexadecylbenzolsulfonate sowie deren technische Gemische in Form der Natriumsalze eingesetzt.

Monoglycerid(ether)sulfate

[0037] Monoglyceridsulfate und Monoglyceridethersulfate stellen bekannte anionische Tenside dar, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Üblicherweise geht man zu ihrer Herstellung von Triglyceriden aus, die gegebenenfalls nach Ethoxylierung zu den Monoglyceriden umgeestert und nachfolgend sulfatiert und neutralisiert werden. Gleichfalls ist es möglich, die Partialglyceride mit geeigneten Sulfatierungsmitteln, vorzugsweise gasförmiges Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure umzusetzen [vgl. EP 0561825 B1, EP 0561999 B1 (Henkel)]. Die neutralisierten Stoffe können - falls gewünscht - einer Ultrafiltration unterworfen werden, um den Elektrolytgehalt auf ein gewünschtes Maß zu vermindern [DE 4204700 A1 (Henkel)]. Übersichten zur Chemie der Monoglyceridsulfate sind beispielsweise von A. K. Biswas et al. in J.Am.Oil.Chem.Soc. 37, 171 (1960) und F. U. Ahmed J.Am.Oil.Chem.Soc. 67, 8 (1990) erschienen. Die im Sinne der Erfindung einzusetzenden **Monoglycerid(ether)sulfate** folgen der Formel (XI),



in der R¹⁹CO für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, c, d und e in Summe für 0 oder für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10, und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht. Typische Beispiele für im Sinne der Erfindung geeignete Monoglycerid(ether)sulfate sind die Umsetzungsprodukte von Laurinsäuremonoglycerid, Kokosfettsäuremonoglycerid, Palmitinsäuremonoglycerid, Stearinsäuremonoglycerid, Ölsäuremonoglycerid und Talgfettsäuremonoglycerid sowie deren Ethylenoxidaddukte mit Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure in Form ihrer Natriumsalze. Vorzugsweise werden Monoglyceridsulfate der Formel (XI) eingesetzt, in der R¹⁹CO für einen linearen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht.

Alkansulfonate

[0038] Unter Alkansulfonate versteht man Verbindungen der Formel (XII),



in der R²⁰ und R²¹ für Alkylreste mit der Maßgabe stehen, dass R²⁰ und R²¹ zusammen nicht mehr als 50 Kohlenstoffatome aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform werden nicht-wässrige Tensidmischungen beansprucht, die gegebenenfalls nicht-wässrige Lösungsvermittler enthalten können. Diese Lösungsvermittler werden nachfolgend im Kapitel Hilfsstoffe beschrieben. Unter dem Begriff "nichtwässrige Tensidmischungen" sind Mischungen mit einem

Wassergehalt von kleiner oder gleich 5 Gew.-% zu verstehen.

Reinigungsmittel

5 **[0039]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Mittel zum Reinigen von harten Oberflächen, die die erfindungsgemäßen Tensidmischungen aus Hydroxymischether und Polymeren enthalten, wobei die Mittel insgesamt 0,01 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,5 bis 12 Gew.-% Tenside beinhalten und 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 7 Gew.-% Polymere. Besonders bevorzugt hierbei ist, dass der Anteil der Tenside, die keine Hydroxymischether der Formel (I) sind, zwischen 0 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% liegt. In einer besonderen Ausführungsform enthalten diese Mittel 5 bis 90 Gew.-% vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-% Builder, 0,1 bis 7 Gew.-% Enzym, 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.-% Bleichmittel und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe. Diese Angaben in Gew.-% (Gewichtsprozent) beziehen sich auf das Mittel.

15 Hilfs- und Zusatzstoffe

[0040] Die erfindungsgemäßen Mittel können als Hilfsstoffe beispielsweise Lösungsvermittler wie Cumolsulfonat, Ethanol, Isopropylalkohol, Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylglycol, Diethylenglycol, Propylenglycolmonobutylether, Polyethylen- bzw. polypropylenglycolether mit Molmassen von 600 bis 1 500 000, vorzugsweise mit einer Molmasse von 400 000 bis 800 000, oder insbesondere Butyldiglycol enthalten. In vielen Fällen ist eine zusätzliche bakterizide Wirkung erwünscht, weswegen die Mittel kationische Tenside oder Biozide, beispielsweise Glucoprotamin, enthalten können.

[0041] Geeignete Builder sind Zeolithe, Schichtsilicate, Phosphate sowie Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Citronensäure und deren Salz, sowie anorganische Phosphonsäuren.

25 **[0042]** 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 persaurer Salze der Persäuren wie Perbenzoate, Peroxyphthalate oder Diperoxydodecandisäure. Sie werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt ist der Einsatz von Natriumperborat-Monohydrat in Mengen von 10 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%.

30 **[0043]** 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 Strptomyces griseus gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus Bacillus lentus gewonnen werden, eingesetzt. Ihr Anteil kann etwa 0,1 bis 7, vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

35 **[0044]** 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 (H₃BO₃), der Metaborsäure (HBO₂) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure H₂B₄O₇).

40 **[0045]** Beim Einsatz im maschinellen Reinigungsverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Geeignete Schauminhibitoren enthalten beispielsweise bekannte Organo-olysiloxane und/oder Paraffine oder Wachse. Weiterhin enthalten sein können Schaumregulatoren, wie beispielsweise Seife, Fettsäuren, insbesondere Kokosfettsäure und Palmkernfettsäure.

45 **[0046]** 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, 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 Gew.-% 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 Polyallyl-ethers der Sucrose quervernetzt sind und die eine relative Molekülmasse oberhalb 100000 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.

55 **[0047]** Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Mittel zum Reinigen von harten Oberflächen, die bei

Raumtemperatur fest sind. Vorzugsweise liegen diese Mittel, die als Granulate, Pulver oder Formkörper, wie Tabletten, Riegel oder Kugeln, vor. Insbesondere bevorzugt ist hierbei, dass die erfindungsgemäßen Mittel maximal 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 2 bis 4 Gew.-% Wasser enthalten.

[0048] Weiterhin bevorzugt sind wässrige Mittel mit einem pH-Wert von kleiner oder gleich 7 zum Reinigen von harten Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass sie die erfindungsgemäßen Tensidmischungen enthalten. Hierbei insbesondere bevorzugt sind wässrige Mittel in Form von Klarspülern für das maschinelle Reinigen von Geschirr.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0049] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Tensidmischungen in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln. Weiterhin beansprucht wird die Verwendung der erfindungsgemäßen Tensidmischungen zur Herstellung von Reinigerlösungen mit verbesserter Wirkung gegen die Wiederanschmutzung von harten Oberflächen. Die Oberflächen werden derart ausgestattet, dass sich beim nächsten Reinigungsvorgang Verschmutzungen leichter ablösen lassen. Der Zusatz von Polymeren z.B. zu Klarspülmitteln führt dazu, dass bei der nächsten Reinigung sonst stark anhaftende, häufig kritische Anschmutzungen, wie z.B. stärkehaltige Anschmutzungen, sich vollständig entfernen lassen, ohne das vorher eine manuelle Bearbeitung (z.B. ein Vorspülen) nötig wird.

[0050] Weiterhin bevorzugt ist hierbei das Spülen und Reinigen von harten Oberflächen, im Haushalt und den industriellen- und institutionellen Bereich. Besonders geeignet ist der Einsatz in Geschirr-Reinigern, Klarspülern, Badezimmerreiniger, Fußbodenreiniger, Reiniger nach dem clean shower Konzept (z.B. Badezimmerreiniger, der vor und nach dem Duschen auf Wände und Armaturen aufgesprüht wird, damit das Wasser und Seifenreste besser ablaufen, und dadurch ein Nachwischen entfällt und vor Wiederanschmutzung besser schützt), Cockpit-Reiniger (Auto, Flugzeug, Schiff, Motorrad), Fensterreiniger und Allzweckreiniger. Harte Oberflächen sind u.a. Keramikflächen, Metallflächen, lackierte Flächen, Kunststoffoberflächen und Oberflächen aus Glas, Stein, Beton, Porzellan und Holz.

[0051] Insbesondere bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Tensidmischungen zur Verbesserung des Netzverhaltens in Spül- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise auf harten Oberflächen, insbesondere in maschinellen Geschirr-Reinigern und/oder Klarspülern.

[0052] Weiterhin bevorzugt ist die Verwendung erfindungsgemäßen Tensidmischungen zur Verbesserung der Kunststoffverträglichkeit in Spül- und Reinigungsmitteln, insbesondere in maschinelle Geschirr-Reinigern und/oder Klarspülern.

[0053] Bevorzugt weiterhin ist die Verwendung von Hydroxymischethern der Formel (I) in Kombination mit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden in den bisher aufgeführten Reinigungsbereichen.

[0054] Ganz besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Tensidmischungen, gegebenenfalls in Kombination mit den bereits beschriebenen weiteren Tensiden, zur vereinfachten Herstellung von festen Reinigerformulierungen. Die erfindungsgemäßen Hydroxymischethern können aufgrund ihrer höheren Schmelzpunkte einfacher in Spül- und Reinigungsmittel-Formulierungen, insbesondere in feste Reiniger eingearbeitet werden.

Beispiele

Screening - Methode zur Bewertung der Benetzungseigenschaften von Tensid - Lösungen gegenüber Kunststoffmaterialien

[0055] Die Benetzungseigenschaften von Tensidlösungen gegenüber Kunststoffen wurden in einem vereinfachten Screening in Anlehnung an die Bedingungen / Testparameter in einer handelsüblichen Geschirrspülmaschine, jedoch ohne die Verwendung einer solchen, bestimmt.

[0056] Zur Bewertung der Benetzungseigenschaften werden Kunststoff - Prüfkörper der Abmessung 20 x 5 cm zuerst mit 1%iger NaOH und dann mit iso - Propanol gereinigt. Die so vorbehandelten Prüfkörper werden dann in die zu prüfenden Lösung getaucht und direkt wieder entfernt. Die Bewertung erfolgt visuell durch Aufstellung einer Rangliste bzw. nach einer Notenscala von 1 - 5. Dabei bedeutet 5, dass spontanes Aufreißen des Flüssigkeitsfilms auftritt und die Benetzung vollständig aufgehoben wird. Note 5 wird bei Verwendung von Wasser erhalten. Die Note 1 bedeutet vollständige Benetzung der Kunststoffoberfläche bei einem gleichmäßigem Ablauf des Flüssigkeitsfilms. Note 1 wird bei Verwendung von Na-LAS (z.B. Maranil A 55® COGNIS) erhalten.

Testparameter:	
Wasserhärte	2°d
Salzfracht	700ppm
Temperatur	60°C

EP 1 308 499 A1

(fortgesetzt)

Testparameter:	
Tensidkonzentration	0,1% (Aktivsubstanz)

5

Prüfkörper:

[0057] PP (Polypropylen); PE (Polyethylen); PC (Polycarbonat);

10 [0058] In Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse dargestellt, wobei V1 bis V3 Vergleichsversuche darstellen und 1 bis 5 die erfindungsgemäßen Beispiele wiedergeben.

Tabelle 1:

Angaben der Aktivsubstanz in Gew.-%									
	V1	V2	V3	1	2	3	4	5	6
HME 1		15,0		13,0		13,0	13,0	13,0	13,0
HME 2			15,0		13,0				
Polymer 1				2,0	2,0				
Polymer 2						2,0			
Polymer 3							2,0		
Polymer 4								2,0	
Polymer 5									2,0
Cumolsulfonat	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Citronensäure	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Wasser	ad 100								
pH-Wert	1-2								
Aussehen bei 70°C	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar
Benetzungseigenschaften									
PP	5	4	3	2	1	2	2	3	2
PE	5	4	4	2	2	3	3	3	2
PC	5	3	3	1	1	2	2	2	2
HME 1: C8/10-[PO]1-[EO]22-C10 HME 2: C8/10-[EO]40-C12 Polymer 1: Trimethylammoniumpropylmethacrylamid-Natriumacrylat-Ethylacrylat-Polymer-Polyquart Ampho 149® Cognis Polymer 2: Polyacrylsäure Copolymer - Versicol E 11® Allied Colloids Polymer 3: Terephthalsäure-Ethylenglycol-Polyethylenglycol-Polyester- Velvetol 251 C® Rhone Poulenc Polymer 4: Polyacrylamidopropansulfonsäure - Rheothik 80-11® Cognis Polymer 5: Proteinhydrolysat, quaterniert - Gluadin WQ® Cognis									

50

Patentansprüche

1. Tensidmischungen enthaltend,

55

(a) Hydroxymischether der Formel (I)



in der R¹ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff oder einen Methyl-, oder Ethylrest, R³ für einen Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, x für 0 oder 1 bis 60, y für 1 bis 80 steht und die Alkyleneinheiten sowohl in Blockform (blocked) als auch in beliebiger Reihenfolge (randomized) vorliegen können, und

(b) Polymere.

2. Tensidmischungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** x für 0 und y für Zahlen von 20 bis 60 steht..

3. Tensidmischungen nach Anspruch 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** R¹ für einen linearen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

4. Tensidmischungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Komponente (b) kationische Polymere enthalten, die Monomereinheiten der Formel (Ia) aufweisen,



in der n für eine Zahl zwischen 2 und 4, R^{1a} für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht und R^{2a}, R^{3a} und R^{4a} gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder eine C₁₋₄-Alk(en)ylgruppe stehen und X⁻ ein Anion aus der Gruppe der Halogenidanionen oder ein Monoalkylanion der Schwefelsäurehalbesten repräsentiert.

5. Tensidmischungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Polymere enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Polymerisaten bzw. Copolymeren von Monomeren wie Trialkylammoniumalkyl(meth)acrylat bzw. acrylamid, Dialkyldiallyldiammoniumsalzen, polymeranaloge Umsetzungsprodukten von Ethern oder Estern von Polysacchariden mit Ammoniumseitengruppen, Guar-, Cellulose- und Stärkederivaten, Polyaddukten von Ethylenoxid mit Ammoniumgruppen sowie Polyester und Polyamiden mit quartären Seitengruppen.

6. Tensidmischungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Komponenten (a) und (b) im Gewichtsverhältnis 0,1:1 bis 1000:1 vorliegen.

7. Tensidmischungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** weitere nichtionische Tenside enthalten sind, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden, Alkoxylaten von Alkanolen, endgruppenverschlossenen Alkoxylaten von Alkanolen ohne freie OH-Gruppen, alkoxylierten Fettsäureniedrigalkylestern, Aminoxiden, Alkylphenolpolyglycolethern, Fettsäurepolyglycolestern, Fettsäureamidpolyglycolethern, Fettaminpolyglycolethem, alkoxylierten Triglyceriden, Mischethern bzw. Mischformalen, Fettsäure-N-alkylglucamiden, Proteinhydrolysaten (insbesondere pflanzlichen Produkten auf Weizenbasis), Polyolfettsäureestern, Zuckerestern, Sorbitanestern und Polysorbitaten.

8. Tensidmischungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie anionische Tenside enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten, Alkylethersulfaten, Alkylbenzolsulfonaten, Monoglycerid(ether)-sulfaten und Alkansulfonaten.

9. Tensidmischungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie nicht wässrig sind und gegebenenfalls nicht-wässrige Lösungsmittel enthalten.

10. Mittel zum Reinigen von harten Oberflächen, die die Tensidmischungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 enthalten, wobei die Mittel insgesamt 0,01 bis 60 Gew.-% Tenside und 0,01 bis 10 Gew.-% Polymere beinhalten.

11. Mittel nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der Tenside, die keine Hydroxymischether der Formel (1) sind, zwischen 0 und 85 Gew.-% liegt.

EP 1 308 499 A1

12. Mittel nach einem der Ansprüche 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie jeweils - bezogen auf die Mittel - 5 bis 90 Gew.-% Builder, 0,1 bis 7 Gew.-% Enzym, 0,1 bis 40 Gew.-% Bleichmittel und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe enthalten.
- 5 13. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie bei Raumtemperatur fest sind.
14. Mittel nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie maximal 10 Gew.-% Wasser enthalten
- 10 15. Wässrige Mittel mit einem pH-Wert von kleiner oder gleich 7 zum Reinigen von harten Oberflächen, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Tensidmischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 enthalten.
16. Verwendung der Tensidmischungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.
- 15 17. Verwendung der Tensidmischungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Reinigungslösungen mit verbesserter Wirkung gegen die Wiederanschmutzung von harten Oberflächen.
- 20 18. Verwendung der Tensidmischungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Verbesserung des Netzverhaltens in Spül- und Reinigungsmitteln.
- 25 19. Verwendung erfindungsgemäßer Tensidmischungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Verbesserung der Kunststoffverträglichkeit von Spül- und Reinigungsmitteln.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 02 3859

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 967 157 A (CRUICKSHANK GRAEME DUNCAN ET AL) 19. Oktober 1999 (1999-10-19) * Spalte 28, Zeile 33-37; Beispiele 1-6,9-12 * * Spalte 23, Zeile 61 - Spalte 25, Zeile 50 * ---	1-18	C11D1/72 C11D3/37 C11D3/38 C11D3/22
X	DE 199 62 885 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 5. Juli 2001 (2001-07-05) * Seite 11, Zeile 55-66; Ansprüche 1,10; Beispiele H1-H4 * ---	1-18	
X	DE 199 62 859 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 12. Juli 2001 (2001-07-12) * Seite 10, Zeile 22-33; Beispiele 1-3 * ---	1-18	
X	DE 199 62 886 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 5. Juli 2001 (2001-07-05) * Seite 11, Zeile 27-39; Ansprüche 1,8; Beispiele H1-H3 * ---	1-18	
X	DE 44 15 804 A (HENKEL KGAA) 9. November 1995 (1995-11-09) * Seite 4, Zeile 10-53; Beispiele 2-9 * * Seite 6, Zeile 3-44 * -----	1-18	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	30. Januar 2003	Miller, B	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 02 3859

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30-01-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5967157 A	19-10-1999	AT 195760 T	15-09-2000
		AU 4252497 A	02-04-1998
		BR 9712032 A	24-08-1999
		DE 69702920 D1	28-09-2000
		DE 69702920 T2	05-04-2001
		EP 0925342 A1	30-06-1999
		ES 2149610 T3	01-11-2000
		JP 2000502748 T	07-03-2000
		WO 9811186 A1	19-03-1998
DE 19962885 A	05-07-2001	DE 19962885 A1	05-07-2001
		WO 0148134 A1	05-07-2001
		EP 1240288 A1	18-09-2002
DE 19962859 A	12-07-2001	DE 19962859 A1	12-07-2001
		WO 0148133 A1	05-07-2001
		EP 1240289 A1	18-09-2002
DE 19962886 A	05-07-2001	DE 19962886 A1	05-07-2001
		WO 0148131 A2	05-07-2001
		EP 1240290 A2	18-09-2002
DE 4415804 A	09-11-1995	DE 4415804 A1	09-11-1995
		WO 9530732 A1	16-11-1995

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82