

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 647 260 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
10.07.1996 Patentblatt 1996/28

(51) Int Cl. 6: **C11D 1/28, C11D 1/83,**
C11D 1/37, C11D 17/00

(21) Anmeldenummer: **93912976.3**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP93/01509

(22) Anmeldetag: **15.06.1993**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 94/00543 (06.01.1994 Gazette 1994/02)

(54) WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL IN FLÜSSIGER BIS PASTÖSER FORM

WASHING AND CLEANING AGENTS IN LIQUID TO PASTE FORM

AGENTS DE LAVAGE ET DE NETTOYAGE SE PRÉSENTANT SOUS FORME LIQUIDE A PATEUSE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR IT NL PT

(72) Erfinder:

- **WANGEMANN, Frank**
D-4020 Mettmann (DE)
- **GIESEN, Brigitte**
D-4000 Düsseldorf (DE)

(30) Priorität: **22.06.1992 DE 4220423**

(56) Entgegenhaltungen:

WO-A-91/09009 FR-A- 2 197 974

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.04.1995 Patentblatt 1995/15

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**
40191 Düsseldorf (DE)

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Wasch- und Reinigungsmittel in flüssiger bis pastöser Form, das anionische Tenside enthält, die ganz oder zumindest zu einem hohen Anteil aus fettchemischen und somit nachwachsenden Rohstoffen bestehen.

Dem Einsatz fettchemischer Tensidverbindungen, die aus nachwachsenden pflanzlichen und/oder tierischen Rohstoffen gewonnen werden und die eine hohe ökologische Verträglichkeit aufweisen, kommt große und dabei stark zunehmende Bedeutung zu. Beispiele für derartige fettchemische Tensidverbindungen mit hoher Umweltverträglichkeit sind die bekannten Fettalkoholsulfate, die durch Sulfatierung von Fettalkoholen pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit überwiegend 10 bis 20 C-Atomen im Fettalkoholmolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Salzen, insbesondere den entsprechenden Alkalosalzen, hergestellt werden, sowie die bekannten α -Sulfofettsäurealkylester (Estersulfonate), die durch α -Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit überwiegend 10 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen, insbesondere den entsprechenden Alkalosalzen, hergestellt werden, und deren durch Hydrolyse erhältlichen Disalze.

Beispiele für weitere fettchemische Tensidverbindungen sind sulfierte Fettsäureglycerinester, beispielsweise sulfierte ungesättigte Fettsäureglycerinester, wie sie in der internationalen Patentanmeldung WO 91/6532 beschrieben sind, oder Sulfierprodukte gesättigter Fettsäureglycerinester, wie sie in der internationalen Patentanmeldung WO 91/9009 beschrieben sind.

Das in heutiger Zeit immer noch wirtschaftlich bedeutendste Aniontensid gehört der Tensidklasse der Alkylbenzolsulfonate an. Ein Nachteil dieser Alkylbenzolsulfonate besteht darin, daß sie aus petrochemischen Grundstoffen gewonnen werden.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Wasch- und Reinigungsmittel in flüssiger bis pastöser Form zu schaffen, das Aniontenside enthält, die entweder vollständig oder doch zu einem hohen Anteil aus nativen, also nachwachsenden fettchemischen Grundstoffen bestehen. Diese Aniontenside sollen in ansonsten üblichen Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen Alkylbenzolsulfonate ohne Einbußen in der Waschleistung vollständig oder zumindest teilweise ersetzen können.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Wasch- und Reinigungsmittel in flüssiger bis pastöser Form, das anionische und nichtionische Tenside enthält, wobei der Gehalt des Mittels an Tensiden 20 bis 70 Gew.-% beträgt, als anionische Tenside sulfierte Fettsäureglycerinester in Mengen von 2 bis 25 Gew.-% enthalten sind und das mittel nichtionische Tenside in mengen von 10 bis 65 Gew.-% enthält.

Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, 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. Geht man von Fetten und Ölen, also natürlichen Gemischen unterschiedlicher Fettsäureglycerinester aus, so baut sich deren Fettsäurekomponente üblicherweise teilweise aus gesättigten und teilweise aus ungesättigten Fettsäuren auf. Geeignete sulfierte Fettsäureglycerinester sind beispielsweise die Sulfierprodukte der ungesättigten Fettsäureglycerinester, die auf Basis von Korianderöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Olivenöl, Erdnußöl, Leinöl, Fischöl, Schweineschmalz oder ölsäurereichem Rüböl gewonnen werden. Die Sulfierung kann gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 91/6532 erfolgen.

Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind jedoch die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure. Geht man dabei wiederum von Fetten und Ölen, also natürlichen Gemischen unterschiedlicher Fettsäureglycerinester aus, so ist es in diesem Fall 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 anschließender Neutralisierung mit wäßrigen Basen, wie sie in der internationalen Patentanmeldung WO 91/9009 angegeben ist.

Die Sulfierprodukte stellen ein komplexes Gemisch dar, das Mono-, Di- und Triglyceridsulfonate mit α -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 α -sulfonierten Fettsäure-Disalze je nach Verfahrensführung durchaus bis etwa 60 Gew.-% betragen. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter sulfierten Fettsäureglycerinestern jeweils dieses komplexe Reaktionsgemisch, einschließlich der unsulfuierten und nicht waschaktiven Be-

standteile, jedoch ohne wäßrige Anteile verstanden.

Der Gehalt der Mittel an Tensiden insgesamt beträgt vorzugsweise 25 bis 65 Gew.-% und insbesondere sind konzentrierte flüssige bis pastöse Mittel bevorzugt, welche mindestens 30 Gew.-% an anionischen und nichtionischen Tensiden aufweisen. Dabei enthalten die Mittel vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% sulfierte Fettsäureglycerinester, insbesondere Fettsäureglycerinester mit Iodzahlen kleiner 5, die Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen enthalten, 10 bis 65 Gew.-% nichtionische Tenside wie vorgeschrieben sowie vorzugsweise weitere anionische Tenside, beispielsweise Alkylsulfate, vorzugsweise Fettalkylsulfate, Alkansulfonate, Seifen oder Mischungen aus diesen. Die Mittel können auch geringe Mengen an Alkylbenzolsulfonaten, beispielsweise etwa 1 bis 5 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat, enthalten; besonders bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittel in flüssiger bis pastöser Form sind jedoch frei von Alkylbenzolsulfonaten.

Die eingesetzten anionischen Tenside sind vorzugsweise Alkalimetallsalze, insbesondere Natrium- oder Kaliumsalze. Die zusätzlich zu den sulfierten Fettsäureglycerinester eingesetzten Aniontenside sind vorzugsweise Tenside aus der Klasse der Sulfonate und Sulfate.

Als Sulfonate eignen sich insbesondere Sulfonate auf fettchemischer Basis wie die Ester von α -Sulfofettsäuren, wobei die Sulfogruppe in ihrer Salz-Form vorliegt (Monosalz), zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester, der hydrierten Kokos-, Palmkern, oder Talgfettsäuren. Geeignet sind außerdem auch die biologisch gut abbaubaren Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. 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. Ihr Anteil in den erfindungsgemäßen flüssigen bis pastösen Wasch- und Reinigungsmitteln beträgt daher vorzugsweise nicht mehr als etwa 5 bis 15 Gew.-%. Dabei hat es sich gezeigt, daß Mittel, welche Mischungen aus Alkansulfonaten und sulfierten Fettsäureglycerinestern enthalten, wobei der Anteil der sulfierten Fettsäureglycerinester in diesen Mischungen 10 bis 80 Gew.-% beträgt, gegenüber nur Alkansulfonathaltigen Mischungen keine Einbußen in der Waschleistung aufweisen. In Abhängigkeit von der Rezeptur ist es sogar möglich, Alkansulfonate insgesamt durch sulfierte Fettsäureglycerinester zu ersetzen, ohne Einbußen in der Waschleistung in Kauf nehmen zu müssen. Analoges gilt auch für die oben erwähnten Alkylbenzolsulfonate und Mischungen aus Alkylbenzolsulfonaten und sulfierten Fettsäureglycerinestern.

Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, insbesondere aus Fettalkoholen. Als Fettalkylsulfate eignen sich die Schwefelsäuremonoester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, wie Lauryl-, Myristyl-, Cetylalkohol- oder Stearylalkohol, und der aus Kokosöl, Palm- und Palmkernöl gewonnenen Fettalkoholgemische, die zusätzlich noch Anteile an ungesättigten Alkoholen, z.B. an 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 in den Mitteln beträgt vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere bevorzugte 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. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈- bis C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeschränkter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt.

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, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Insbesondere sind die Salze von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit C₁₂-C₁₈-Kettenlängen in Form ihrer Gemische geeignet. Ein bevorzugt verwendetes Seifengemisch wird aus Natriumoleat und den Natriumsalzen der gesättigten C₁₂-C₁₆-Fettsäuregemische gebildet. Der Anteil an C₁₂-C₁₄-Fettsäuren in der gesättigten Komponente beträgt zweckmäßigerweise mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 75 Gew.-% (gerechnet als Fettsäure). Geeignet hierfür sind z.B. Kokosfettsäuren, von denen die Anteile mit 10 und weniger C-Atomen weitgehend abgetrennt sind. Wie bei technischen Fettsäureschnitten üblich, können die Ölsäure sowie die Kokosfettsäure noch gewisse Anteile an Stearinsäure enthalten, jedoch soll deren Anteil, bezogen auf seifenbildende Fettsäuren, höchstens 25 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 20 Gew.-% betragen. Ebenso bevorzugt ist ein Seifengemisch aus Natriumoleat und dem Natriumsalz der Laurinsäure. Das Gewichtsverhältnis der ungesättigten zur gesättigten Komponente beträgt vorzugsweise 2 : 1 bis 1 : 2.

Besonders bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittel in flüssiger bis pastöser Form enthalten 15 bis 35 Gew.-% einer Mischung aus sulfierten Fettsäureglycerinestern und weiteren anionischen Tensiden im Gewichtsverhältnis 1 :

3 bis 3 : 1. Dabei sind insbesondere anionische Tensidmischungen bevorzugt, die sulfierte Fettsäureglycerinester, Fetalkylsulfate und Fettsäureseifen oder sulfierte Fettsäureglycerinester, Alkansulfonate und Fettsäureseifen enthalten.

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 Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, bzw. 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-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 5 EO eingesetzt.

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 erfindungsgemäßen Mittel an flüssigen nichtionischen Tensiden beträgt vorzugsweise 15 bis 65 Gew.-%.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an Alkylglykosiden beträgt vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere 1 bis 5 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können als organische Lösungsmittel mono- und/oder polyfunktionelle Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, enthalten. Bevorzugte Alkohole sind Ethanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie deren Gemische. Die Mittel enthalten vorzugsweise 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 Wasch- und Reinigungsmittel in flüssiger bis pastöser Form entweder zusätzlich zu den mono- und/oder polyfunktionellen Alkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder allein Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2000, vorzugsweise bis 600 in Mengen von 2 bis 17 Gew.-% enthalten.

Bei den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln 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 Erfindung, daß das Mittel vorzugsweise kein freies, nicht als Kristallwasser oder in vergleichbarer Form gebundenes Wasser enthält. In einigen Fällen sind geringe Menge an freiem Wasser tolerierbar, insbesondere in Mengen bis zu 5 Gew.-%. Bevorzugt im wesentlichen wasserfreie Wasch- und Reinigungsmittel 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 Anionentenside sowie beispielsweise Bleichmittel, Verdickungsmittel, Gerüstsubstanzen, anorganische Salze, Schauminhibitoren, Enzyme, optische Aufheller, sowie Farbund Duftstoffe enthalten sein, so wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 92/2610 beschrieben sind. Unter den als Peroxy-Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat und das Natriumperborat-Monohydrat eine besondere Bedeutung. Weitere Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Citratperhydrate sowie H₂O₂-liefernde persaure Salze der Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxyphthalate oder Diperoxydodecandsäure. 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, sowie weitere polymere Verbindungen eingesetzt werden. Zu den letzteren gehören bevorzugt Polyvinylpyrrolidon, Urethane und die Salze polymerer Polycarboxylate, beispielsweise homopolymerer oder copolymerer Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymeren der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise zwischen 50000 bis 120000, bezogen auf die freie Säure. Insbesondere sind auch wasserlösliche Polyacrylate geeignet, die beispielsweise mit etwa 1 % eines Polyallylathers 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 1 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt.

Die wasserhaltigen flüssigen bis pastösen Wasch- und Reinigungsmittel sind vorzugsweise frei von Peroxy-Bleichtmitteln. Sie enthalten vorzugsweise 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 C₁₂-C₁₈-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 C₁₂-C₁₈-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 enthält. Dabei können die Mittel zusätzlich etwa 5 bis 20 Gew.-% eines partiell veresterten Copolymerisats enthalten, wie es in der europäischen Patentanmeldung 367 049 beschrieben ist. Diese partiell veresterten Polymere werden durch Copolymerisation von (a) mindestens einem C₄-C₂₈-Olefin oder Mischungen aus mindestens einem C₄-C₂₈-Olefin mit bis zu 20 Mol-% C₁-C₂₈-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 Umsetzungsprodukten wie C₁-C₁₃-Alkoholen, C₈-C₂₂-Fettsäuren, C₁-C₁₂-Alkylphenolen, sekundären C₂-C₃₀-Aminen oder deren Mischungen mit mindestens einem C₂-C₄-Alkylenoxid oder Tetrahydrofuran sowie Hydrolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate zu Carboxylgruppen erhalten, wobei die partielle Veresterung der Copolymerisate soweit 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. Die Copolymerisate leisten nicht nur einen Beitrag zur Primär- und Sekundärwaschleistung des flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels, sondern bewirken auch eine gewünschte Viskositätserniedrigung der konzentrierten flüssigen Waschmittel. 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 von 5 bis 15 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 8 bis 12 Gew.-%.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen und insbesondere bevorzugten konzentrierten Mittel 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 Wasch- und Reinigungsmittel weisen im allgemeinen Viskositäten zwischen 150 und 10000 mPas (Brookfield-Viskosimeter, Spindel 1, 20 Umdrehungen pro Minute, 20 °C). Dabei sind bei den im wesentlichen wasserfreien Mitteln Viskositäten zwischen 150 und 5000 mPas bevorzugt. Die Viskosität der wäßrigen Mittel liegt vorzugsweise unter 2000 mPas und liegt insbesondere zwischen 150 und 1000 mPas.

Außer den genannten Inhaltsstoffen können die wäßrigen Mittel bekannte, in Wasch- und Reinigungsmitteln üblicherweise eingesetzte Zusatzstoffe, beispielsweise Salze von Polycarbonsäuren, beispielsweise der Citronensäure, Salze von Polyphosphonsäuren, optische Aufheller, Enzyme, Enzymstabilisatoren, geringe Mengen an neutralen Füllsalzen sowie Farb- und Duftstoffe, Trübungsmittel oder Perlglanzmittel enthalten.

Als Salze von Polyphosphonsäuren werden vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1,-diphosphonat in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% verwendet.

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

Zusätzlich zu den mono- und polyfunktionellen Alkoholen und den 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).

Beim Einsatz im maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Geeignete Schauminhibitoren enthalten beispielsweise bekannte Organopolysiloxane, Paraffine oder Wachse. Bevorzugt ist auch - wie oben genannt - der Einsatz sulfierter ungesättigter Fettsäureglycerinester.

Beispiele

Herstellung von sulfierten gesättigten Fettsäureglycerinestern mit Iodzahlen kleiner 5.

In einem kontinuierlich arbeitenden Fallfilmreaktor (Länge 120 cm, Querschnitt 1 cm, Edukt durchsatz 600 g/h) mit

Mantelkühlung und seitlicher SO_3 -Begasung wurden etwa 5 Mol eines Fettsäureglycerinesters mit einer Iodzahl kleiner 5 (siehe Tabelle 1) bei 80 °C mit etwa 15 Mol gasförmigem Schwefeltrioxid zur Reaktion gebracht. Der Fettsäureglycerinester wurde dabei über eine Düse mit einer Öffnung von 0,2 cm derartig in den Reaktor gesprührt, daß das Edukt entlang der Rohrwandung einen kontinuierlichen feinen Film mit einer Schichtdicke von weniger als 0,1 cm bildete. Das Schwefeltrioxid wurde durch Erhitzen aus einer entsprechenden Menge 65 Gew.-%igen Oleums ausgetrieben, mit Stickstoff auf eine Konzentration von 2 Vol.-% verdünnt und am Reaktorkopf seitlich eingeblasen. Das rohe Sulfierprodukt wurde nach Verlassen des Sulfierreaktors über 30 Minuten einer Nachreaktion bei 80 °C unterworfen. Anschließend wurde das saure Sulfierprodukt kontinuierlich mit wäßriger, 25 Gew.-%iger Natronlauge auf pH 6,5 bis 7,5 neutralisiert.

15

Tabelle 1:

Durchschnittliche Zusammensetzung der eingesetzten Fettsäureglycerinester nach Härtung Angaben in Gew.-%		
Fettsäure	HK	HPK
Capronsäure	1	1
Caprylsäure	8	4
Caprinsäure	7	5
Laurinsäure	48	50
Myristinsäure	17	15
Palmitinsäure	9	7
Stearinsäure	10	18
Iodzahl	2	2
<u>Legende:</u> K = Gehärtetes Kokosöl HPK = Gehärtetes Palmkernöl		

Die nachfolgenden Beispiele beschreiben die zur Prüfung des Waschvermögens der erfindungsgemäßen Waschmittel in einer Haushaltswaschmaschine (Typ: Miele W 717) unter folgenden Bedingungen durchgeführten Versuche:

35 Waschprogramm: Buntwaschprogramm (ohne Vorwäsche) bei 40 °C

Dosierung: 180 g oder 200 g pro Maschine

Wasserhärte: 16 °d

Textilproben: 3,5 kg saubere Füllwäsche (normale Haushaltswäsche)

Bestimmungen: 3fach

40 Meßtechnische Bedingungen:

künstliche Anschmutzungen: RFC 3/24 (465 nm, Ausblendung des Aufheller-Effektes)

natürliche Anschmutzungen: Lange-Gerät (Y-Filter)

Remissionsunterschiede von 2 % und mehr sind als signifikant anzusehen.

45 Die Anschmutzungen waren:

SW-B Staub-Wollfett auf Baumwolle

SH-BV Staub-Hautfett auf veredelter Baumwolle

SH-P Staub-Hautfett auf Polyester

50 SH-PBV Staub-Hautfett auf einem Gemisch aus Polyester und veredelter Baumwolle

BMR-B Blut, Milch und Ruß auf Baumwolle

R-BV Rotwein auf veredelter Baumwolle

T-BV Tee auf veredelter Baumwolle

55 LS-PBV Lippenstift auf einem Gemisch aus Polyester und veredelter Baumwolle

MU-PBV Make-up auf einem Gemisch aus Polyester und veredelter Baumwolle

EP 0 647 260 B1

Die Grundzusammensetzungen der wässrigen Flüssigwaschmittel lauteten (Angaben jeweils in Gew.-%):

M1		M2
13,0	"Aniontensid"	5,0
15,0	"Niotensid"	12,0
6,0	Ölsäureseife, technisch	7,0
7,0	Kokosfettsäureseife	8,0
5,0	Triethanolamin	---
0,5	Citronensäure (berechnet als freie Säure)	0,5
7,0	Ethanol	7,0
5,0	Glycerin	5,0
Rest	Wasser	Rest

Dabei bedeuteten "Aniontensid" in

- M1/V, M1/3 und M2/V C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonat
- M1/1 und M2/1 sulfiertes HK
- M1/2 und M2/2 sulfiertes HPK

und "Niotensid" in

- M1/V, M1/1, M1/2, M2/V, M2/1 und M2/2 C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 7 EO
- M1/3 eine Mischung aus C₁₂-C₁₈-Fettalkohol mit 7 EO und sulfiertem HK im Gewichtsverhältnis 1 : 1

Beispiel 1:

Die Mittel M1/V, M1/1 und M1/2 wurden jeweils bei einer Dosierung von 180 g pro Maschine gegeneinander getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Mittel	% Remission bei Anschmutzung							
	SW-B	SH-BV	SH-PBV	SH-P	R-BV	T-BV	LS-PBV	MU/PBV
M1/V	57,2	76,1	69,1	72,4	42,2	39,1	38,6	68,3
M1/1	58,1	76,3	68,8	73,4	43,7	39,9	38,9	68,8
M1/2	58,6	77,4	68,5	71,9	43,5	41,8	42,7	70,1

Beispiel 2:

Die Mittel M2/V, M2/1 und M2/2 wurden jeweils bei einer Dosierung von 180 g pro Maschine gegeneinander getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3:

Mittel	% Remission bei Anschmutzung							
	SW-B	SH-BV	SH-PBV	SH-P	R-BV	T-BV	LS-PBV	MU/PBV
M2/V	54,1	74,9	66,8	70,1	48,9	49,6	37,1	69,4
M2/1	57,4	76,1	68,0	71,5	48,6	48,1	37,6	69,4
M2/2	58,1	73,6	68,1	71,1	48,5	51,6	43,1	69,5

Beispiel 3:

Die Mittel M1/V und M1/3 wurden jeweils nach 6 Wochen Lagerung bei 40 °C getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß ein partieller Austausch von üblichen Niotensiden (50 %) durch sulfierte Fettsäureglycerinester möglich ist, ohne Einbußen in der Waschleistung hinnehmen zu müssen. Im Launderometer waren die Effekte teilweise noch größer: hier führte in einigen Fällen sogar der Vollaustausch der Niotenside durch sulfierte Fettsäureglycerinester zu Mitteln, die eine gleich gute bis teilweise sogar leicht bessere Waschkraft aufwiesen.

Tabelle 4:

Maschinenversuche nach 6 Wochen Lagerung bei 40 °C						
Mittel	% Remission bei Anschmutzung					
	SW-B	SH-P	T-BV	LS-PBV	MU-PBV	BMR-B
M1/V	58,2	68,2	38,2	42,3	67,7	31,7
M1/3	56,5	67,1	39,6	41,5	64,3	31,7

Patentansprüche

1. Wasch- und Reinigungsmittel in flüssiger bis pastöser Form, das anionische und nichtionische Tenside enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt des Mittels an Tensiden 20 bis 70 Gew.-% beträgt, wobei als anionische Tenside sulfierte Fettsäureglycerinester in Mengen von 2 bis 25 Gew.-% und nichtionische Tenside in Mengen von 10 bis 65 Gew.-% enthalten sind.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 20 Gew.-% sulfierte Fettsäureglycerinester enthält, welche aus Fettsäureglycerinestern mit Iodzahlen kleiner 5, vorzugsweise aus Mono-, Di- und Triglyceriden oder deren Gemischen mit Iodzahlen kleiner 5, die Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen enthalten, durch Umsetzung mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende Neutralisierung mit wäßrigen Basen erhalten werden.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als organische Lösungsmittel mono- und/oder polyfunktionelle Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in Mengen von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, enthalten.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 20 bis 65 Gew.-% flüssige nichtionische Tenside und Wasser in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% enthält.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-% an nichtionischen Tensiden sowie 20 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 45 Gew.-% und insbesondere 28 bis 40 Gew.-% Wasser enthält.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es frei von Alkylbenzolsulfonaten ist.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als weitere Anionentenside Alkylsulfate, vorzugsweise Fettalkylsulfate, Alkansulfonate, Seife oder Mischungen aus diesen enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% Alkylglykosid enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es 15 bis 35 Gew.-% einer Mischung aus sulfierten Fettsäureglycerinestern und weiteren anionischen Tensiden, insbesondere Seife, im Gewichtsverhältnis 1 : 3 bis 3 : 1 und 10 bis 20 Gew.-% eines primären C₁₂-C₁₈-Fettalkohols mit durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid enthält.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es 15 bis 35 Gew.-% einer Mischung aus sulfierten Fettsäureglycerinestern und weiteren anionischen Tensiden im Gewichtsverhältnis 1 : 3 bis 3 : 1, 22 bis 32 Gew.-% eines primären C₁₂-C₁₈-Fettalkohols mit durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid und 5 bis 17 Gew.-% mono- und/oder polyfunktionelle Alkohole mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen enthält.

11. Mittel nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß es als anionische Tenside eine Mischung aus sulfierten Fettsäureglycerinestern, Fettalkylsulfat und Fettsäureseifen oder aus sulfierten Fettsäureglycerinestern, Alkansulfonat und Fettsäureseifen enthält.

5

Claims

1. A detergent in liquid to paste-like form containing anionic and nonionic surfactants, characterized in that the surfactant content of the detergent is 20 to 70% by weight, sulfonated fatty acid glycerol esters being present as anionic surfactants in quantities of 2 to 25% by weight and nonionic surfactants being present in quantities of 10 to 65 % by weight.
2. A detergent as claimed in claim 1, characterized in that it contains 5 to 20% by weight of sulfonated fatty acid glycerol esters obtained from fatty acid glycerol esters with iodine values below 5, preferably from mono-, di- and triglycerides or mixtures thereof with iodine value below 5, which contain fatty acids with 6 to 22 carbon atoms, by reaction with gaseous sulfur trioxide and subsequent neutralization with aqueous bases.
3. A detergent as claimed in any of claims 1 or 2, characterized in that it contains mono- and/or polyhydric alcohols with 1 to 6 carbon atoms in quantities of 2 to 20% by weight and preferably 5 to 15% by weight as organic solvents.
4. A detergent as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that it contains 20 to 65% by weight of liquid nonionic surfactants and water in quantities of 0 to 5% by weight.
5. A detergent as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that it contains 10 to 35% by weight and preferably 20 to 35% by weight of nonionic surfactants and 20 to 55% by weight, preferably 25 to 45% by weight and more preferably 28 to 40% by weight of water.
6. A detergent as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that it is free from alkylbenzenesulfonates.
7. A detergent as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that it contains alkylsulfates, preferably fatty alkylsulfates, alkanesulfonates, soap or mixtures thereof as further anionic surfactants.
8. A detergent as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that it contains 0.5 to 8% by weight and preferably 1 to 5% by weight of alkyl glycoside.
9. A detergent as claimed in any of claims 1 to 3 and 5 to 8, characterized in that it contains 15 to 35% by weight of a mixture of sulfonated fatty acid glycerol esters and other anionic surfactants, more particularly soap, in a ratio by weight of 1:3 to 3:1 and 10 to 20% by weight of a primary C₁₂₋₁₈ fatty alcohol containing on average 1 to 12 moles of ethylene oxide.
10. A detergent as claimed in any of claims 1 to 3 and 5 to 8, characterized in that it contains 15 to 35% by weight of a mixture of sulfonated fatty acid glycerol esters and other anionic surfactants in a ratio by weight of 1:3 to 3:1, 22 to 32% by weight of a primary C₁₂₋₁₈ fatty alcohol containing on average 1 to 12 moles of ethylene oxide and 5 to 17% by weight of monohydric and/or polyhydric alcohols containing 2 to 4 carbon atoms.
11. A detergent as claimed in claim 9 or 10, characterized in that it contains a mixture of sulfonated fatty acid glycerol esters, fatty alkylsulfate and fatty acid soaps or a mixture of sulfonated fatty acid glycerol esters, alkanesulfonate and fatty acid soaps as anionic surfactants.

50

Revendications

1. Agent de lavage et de nettoyage sous forme liquide à pâteuse, qui contient des tensioactifs anioniques et non ioniques, caractérisé en ce que la teneur de l'agent en tensioactifs va de 20 à 70 % en poids, tandis que comme tensioactifs anioniques sont contenus des esters de glycérol et d'acide gras sulfatés en quantités de 2 à 25 % en poids et des tensioactifs non ioniques en quantités de 10 à 65 % en poids.
2. Agent selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient de 5 à 20 % en poids d'esters de glycérol et d'acide

gras sulfatés, qui contiennent à partir des esters de glycérol et d'acide gras avec des indices d'iode inférieurs à 5, de préférence à partir de mono-, di et triglycérides ou de leurs mélanges avec des indices d'iode inférieurs à 5, les acides gras avec 6 à 22 atomes de carbone, qui sont obtenus par réaction avec de l'anhydride sulfurique gazeux et neutralisation successive avec des bases aqueuses.

- 5
3. Agents selon une des revendications 1 ou 2, caractérisés en ce qu'ils contiennent comme solvants organiques des alcools mono et/ou polyfonctionnels avec 1 à 6 atomes de carbone en quantités de 2 à 20 % en poids, de préférence 5 à 15 % en poids.
 - 10 4. Agent selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient 20 à 65 % en poids de tensioactifs liquides non ioniques et de l'eau en quantités de 0 à 5 % en poids.
 - 15 5. Agent selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient 10 à 35 % en poids de préférence 20 à 35 % en poids de tensioactifs non ioniques ainsi que 20 à 55 % en poids, de préférence 25 à 45 % en poids et en particulier 28 à 40 % en poids d'eau.
 6. Agent selon une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il est exempt de sulfonates de benzène d'alkyle.
 - 20 7. Agent selon une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il contient comme autres tensioactifs anioniques des alkylsulfates, de préférence des alkylsulfates gras, des sulfonates d'alcane, des savons ou des mélanges de ceux-ci.
 8. Agent selon une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il contient 0,5 à 8 % en poids de préférence 1 à 5 % en poids d'alkylglycoside.
 - 25 9. Agent selon une des revendications 1 à 3 et 5 à 8, caractérisé en ce qu'il contient 15 à 35 % en poids d'un mélange d'esters de glycérol et d'acide gras sulfatés et d'autres tensioactifs anioniques, en particulier des savons, dans le rapport pondéral 1:3 à 3:1 et 10 à 20 % en poids d'un alcool gras primaire en C₁₂-C₁₈ avec en moyenne 1 à 12 mol d'oxyde d'éthylène.
 - 30 10. Agent selon une des revendications 1 à 3 et 5 à 8, caractérisé en ce qu'il contient 15 à 35 % en poids d'un mélange d'esters de glycérol et d'acide gras sulfates et d'autres tensioactifs anioniques dans le rapport de poids 1:3 à 3:1, 22 à 32 % en poids d'un alcool gras primaire en C₁₂-C₁₈ avec en moyenne 1 à 12 mol d'oxyde d'éthylène et 5 à 17 % en poids d'alcools mono et/ou polyfonctionnels avec 2 à 4 atomes de carbone.
 - 35 11. Agent selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce qu'il contient comme tensioactifs anioniques un mélange d'esters de glycérol et d'acide gras sulfatés, d'alkylsulfate gras et de savons d'acide gras ou d'esters de glycérol et d'acide gras sulfatés, de sulfonates d'alcane et de savons d'acide gras.

40

45

50

55