



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 444 267 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90123936.8**

51 Int. Cl.⁵: **C11D 1/66**

22 Anmeldetag: **12.12.90**

30 Priorität: **26.02.90 DE 4005959**

71 Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**
Patentabteilung / PB 15 - Postfach 13 20
W-4370 Marl 1(DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.09.91 Patentblatt 91/36

72 Erfinder: **Balzer, Dieter, Dr.**
Talstrasse 21
W-4358 Haltern(DE)

64 Benannte Vertragsstaaten:
DE DK FR GB IT NL SE

54 **Flüssiges, schäumendes Reinigungsmittel.**

57 Flüssiges, schäumendes Reinigungsmittel, das aus

3 bis 40 Gewichtsprozent Alkylpolyglycosid,
0 bis 30 Gewichtsprozent Lösungsvermittler,
0 bis 10 Gewichtsprozent Elektrolyt,
0 bis 3 Gewichtsprozent Additiven und
Wasser ad 100 Gewichtsprozent

besteht, wobei das als ausschließliches Reinigungstensid verwendete Alkylpolyglycosid der Formel $R-O-Z_n$ entspricht mit R = Alkylrest mit 10 bis 18 C-Atomen und Z_n ein Polyglycosylradikal mit $n = 1$ bis 3 Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Mischungen davon bedeuten.

Dieses Reinigungsmittel zeichnet sich durch gute Reinigungskraft aus und ist biologisch weitgehend abbaubar und daher umweltverträglich.

Es ist als manuelles Spülmittel verwendbar.

EP 0 444 267 A2

FLÜSSIGES, SCHÄUMENDES REINIGUNGSMITTEL

Die Erfindung betrifft ein umweltverträgliches, flüssiges Reinigungsmittel. Flüssige, schäumende Reinigungsmittel zielen auf die manuelle Reinigung harter Oberflächen insbesondere im Haushalt, wie z. B. Keramik, Porzellan, Glas, Metall und Kunststoff. Das bedeutendste Anwendungsgebiet sind manuelle Spülmittel für die Reinigung von Geschirr.

5 Moderne Produkte bestehen hier aus neutral eingestellten wäßrigen Formulierungen auf der Basis stark schäumender Tenside. Hauptbestandteile sind Sulfonate, wie z. B. Alkylbenzolsulfonate oder sek.-Alkansulfonate, beide kombiniert mit Fettalkoholethersulfaten oder auch Fettalkoholsulfaten (EP-A- 0 112 047). In geringen Mengen werden zum Teil Fettsäurealkanolamide und seltener Oxethylate zugesetzt. Weitere übliche Bestandteile sind Lösevermittler, Farb- und Duftstoffe, Konservierungsmittel, etc.

10 Der Spülvorgang findet gewöhnlich bei etwas erhöhter Temperatur (30 bis 50 °C) in verdünnten Lösungen statt. Von besonderer Bedeutung, wegen des langen Hautkontaktes des Anwenders ist die Hautverträglichkeit des Spülmittels. Bei der Einschätzung der Reinigungskraft durch den Verbraucher spielt das Schäumvermögen der Lösung eine erhebliche Rolle, etwa in dem Sinne, je länger die Reinigungslösung während des Spülvorganges schäumt desto größer ist auch ihre Reinigungskraft.

15 Allgemein anerkannte Methoden zur Ermittlung der Reinigungswirkung sind a) der Tellertest mit schäumenden Spülmitteln, dessen Endpunkt durch den Schaumzerfall bestimmt wird, und b) die Fett-Titration, als Maß für die Reinigungskraft, die beide zu sehr ähnlichen Ergebnissen (vgl. G. Jakobi in H. Stache, Tensid Taschenbuch, 2. Ausgabe, München 1981, S. 252 ff.) führen.

20 Wahrscheinlich hat diese Parallelität von qualitativer Schaumexistenz und Reinigungsvermögen die Hersteller konventioneller Spülmittel dazu verführt, höchste Bedeutung dem Schaumvolumen beizumessen. Dies hat zur Folge, daß das Spülgut bei verbraucherüblicher Dosierung des Spülmittels im Schaum verschwindet, was bekanntlich außerdem die eigentliche Reinigung herabsetzt und auch hinsichtlich des Hautgefühls unangenehm sein kann.

25 Ein weiterer Nachteil der bekannten Spülmittel ist ihre geringe Hautfreundlichkeit, da ihre wesentlichen Bestandteile - nämlich die anionischen Tenside vom Sulfonat- bzw. Sulfat-Typ - in hohem Maße hautreizend sind.

Und ebenfalls von Nachteil im Hinblick auf die Verknappung der Rohstoffreserven ist die überwiegend petrochemische Basis der genannten anionischen Tenside, verbunden mit einer unvollständigen biologischen Abbaubarkeit.

30 Aufgabe der Erfindung war es daher, ein sehr hautverträgliches Reinigungsmittel mit hervorragender Reinigungswirkung bei mäßigem Schaumvermögen zur Verfügung zu stellen, dessen Reinigungstensid biologisch weitgehendst abbaubar sind.

Diese Aufgabe wurde gelöst durch ein flüssiges Reinigungsmittel, das als Reinigungstensid ausschließlich Alkylpolyglycosid enthält.

35 Gegenstand der Erfindung ist daher ein flüssiges schäumendes Reinigungsmittel, bestehend aus

3 bis 40 Gewichtsprozent Alkylpolyglycosid,
 0 bis 30 Gewichtsprozent Lösungsvermittler,
 40 0 bis 10 Gewichtsprozent Elektrolyt,
 0 bis 3 Gewichtsprozent Additiven und
 Wasser ad 100 Gewichtsprozent.

45 Die Verwendung von Alkylpolyglycosiden in Wasch- und Reinigungsmitteln ist in Kombination mit anderen Tensiden bekannt. So beschreibt die AT-PS 135 333 bereits die Wirkung von Laurylglycosid kombiniert mit dem Natriumsalz des Ricinölschwefelsäureesters als Wollwaschmittel. In der US-PS 3 721 633 werden Alkylpolyglycoside in Kombination mit Buildersubstanzen, wie Nitrioltriessigsäure oder Natriumtripolyphosphat, als Waschmittel beschrieben. Die Kombination von Alkylpolyglycosiden mit Fettalkoholoxethylaten als flüssiges Waschmittel beansprucht die EP-A-0 105 556. Manuelle Spülmittel unter Verwendung von Alkylpolyglycosiden werden in den Druckschriften EP-A-0 070 074, EP-A-0 070 075 und EP-A-0 070 076 beschrieben, wobei u.a. anionische Tenside als Cotensid miteingesetzt werden. Analoges Inhalt hat auch die DE-OS 35 34 082, wobei Fettalkylglycoside mit 1 bis 1,4 Glycosideinheiten pro Fettalkyl-Rest genannt werden. Als Cotenside dienen hierbei Alkylsulfat oder Alkylethersulfate jeweils in Kombination mit

Fettsäurealkanolamiden. Schließlich beschreibt EP-A-0 199 765 ein Flüssigwaschmittel oder Spülmittel mit ähnlichem Anspruch. Die Verwendung eines kommerziellen Alkylpolyglycosids (Triton CG 110) in manuellen Spülmitteln in Kombination mit anderen Tensiden wird auch in Rohm & Haas, Techn. Bulletin, Triton CG 110, Mai 1975, erwähnt.

5 Allen diesen Schriften ist die Kombination von Alkylpolyglycosiden mit anderen, meist anionischen Tensiden gemeinsam. Es war daher anzunehmen, daß die Wechselwirkung der Alkylpolyglycoside mit anderen Tensiden für die Reinigungswirkung entscheidend ist.

Außerdem haben Vergleichsuntersuchungen (siehe Tab. 2) gezeigt, daß z. B. Triton CG 110 allein keine Spülwirkung besitzt.

10 Völlig überraschend wurde nun beobachtet, daß Spülmittel, die als Reinigungstensid ausschließlich Alkylpolyglycoside enthalten, hervorragende Reinigungswirkungen erzielen, wenn diese Alkylpolyglycoside der Formel I genügen, d. h. eine ausreichend hydrophobe Struktur aufweisen. Dies gelingt durch Verwendung von Fettalkoholen mit relativ langen Kohlenwasserstoffketten bei der Synthese, wobei die Mengenverhältnisse von Fettalkohol zu Monosaccharideinheiten so zu wählen sind, daß der mittlere Glycosidierungsgrad (Glycosideinheiten pro Fettalkylrest) nicht zu hoch ist.

Alkylpolyglycoside:

Erfindungsgemäß eingesetzte Alkylpolyglycoside genügen der Formel I

20



25 in der R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Gemische davon und Z_n für einen Polyglycosylrest mit $n = 1,0$ bis 3 Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Gemische davon stehen.

Bevorzugt werden Alkylpolyglycoside mit Fettalkylresten mit 12 bis 16 Kohlenstoffatomen sowie einem Polyglycosylrest von $n = 1,1$ bis 2. Besonders bevorzugt werden Alkylpolyglucoside.

30 Die erfindungsgemäß eingesetzten Alkylpolyglycoside können nach bekannten Verfahren auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt werden. Beispielsweise wird Dextrose in Gegenwart eines sauren Katalysators mit n-Butanol zu Butylpolyglycosidgemischen umgesetzt, welche mit langkettigen Alkoholen ebenfalls in Gegenwart eines sauren Katalysators zu den gewünschten Alkylpolyglycosidgemischen umglycosidiert werden.

35 Die Struktur der Produkte ist in bestimmten Grenzen variiierbar. Der Alkylrest R wird durch die Auswahl des langkettigen Alkohols festgelegt. Günstig aus wirtschaftlichen Gründen sind die großtechnisch zugänglichen Tensidalkohole mit 10 bis 18 C-Atomen, insbesondere native Fettalkohole aus der Hydrierung von Fettsäuren bzw. Fettsäurederivaten. Verwendbar sind auch Ziegleralkohole oder Oxoalkohole.

40 Der Polyglycosylrest Z_n wird einerseits durch die Auswahl des Kohlenhydrats und andererseits durch die Einstellung des mittleren Polymerisationsgrade n z. B. nach DE-OS 19 43 689 festgelegt. Im Prinzip können bekanntlich Polysaccharide, z. B. Stärke, Maltodextrine, Dextrose, Galaktose, Mannose, Xylose, etc. eingesetzt werden. Bevorzugt sind die großtechnisch verfügbaren Kohlehydrate Stärke, Maltodextrine und besonders Dextrose. Da die wirtschaftlich interessanten Alkylpolyglycosidsynthesen nicht regio- und stereoselektiv verlaufen, sind die Alkylpolyglycoside stets Gemische von Oligomeren, die ihrerseits Gemische verschiedener isomerer Formen darstellen. Sie liegen nebeneinander mit α - und β -glycosidischen Bindungen in Pyranose- und Furanoseform vor. Auch die Verknüpfungsstellen zwischen zwei Saccachridresten sind unterschiedlich.

45 Erfindungsgemäß eingesetzte Alkylpolyglycoside lassen sich auch durch Abmischen von Alkylpolyglycosiden mit Alkylmonoglycosiden herstellen. Letztere kann man z. B. nach EP-A 0 092 355 mittels polarer Lösemittel, wie Aceton, aus Alkylpolyglycosiden gewinnen bzw. anreichern.

Der Glycosidierungsgrad wird zweckmäßigerweise mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmt.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel enthalten 3 bis 40 % vorzugsweise 5 bis 30 % Alkylpolyglycosid in wäßriger Lösung.

55 Im Vergleich zu allen anderen in Reinigungsmitteln eingesetzten Tensiden gelten die Alkylpolyglycoside als überaus umweltverträglich. So liegt der mittels Kläranlagen-Simulationsmodell/DOC-Analyse bestimmte biologische Abbaugrad für die erfindungsgemäßen Alkylpolyglycoside bei 96 ± 3 %. Diese Zahl ist vor dem Hintergrund zu sehen, daß bei diesem Testverfahren (Totalabbau) bereits ein Abbaugrad > 70 % die Substanz als gut abbaubar indiziert.

Auch die akute orale Toxizität LD 50 (Ratte) sowie die aquatische Toxizität LC 50 (Goldorfe) und EC 50 (Daphnien) und Werten von > 10 000 mg/kg, 12 bzw. 30 mg/l liegen um den Faktor 3 bis 5 günstiger als die entsprechenden Werte der heute wichtigsten Tenside. Ähnliches gilt für die bei Spülmitteln besonders wichtige Haut- und Schleimhautverträglichkeit.

5 Die erfindungsgemäßen Alkylpolyglycoside fallen synthesebedingt als etwa 50 %ige wäßrige bernsteinfarbene Lösung an. Die Löslichkeit in Wasser ist aufgrund der hydrophoben Struktureinstellung nicht allzu hoch.

Lösungsvermittler:

10

Durch Zusatz von Lösemitteln wie niedermolekulare, ein- und mehrwertige Alkohole sowie Glykolether läßt sich die Löslichkeit besonders auch bei niedrigen Temperaturen erheblich erhöhen. Besonders geeignete Lösemittel sind Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol-1.2, etc. Das Verhältnis von Alkylpolyglycosid/Lösemittel kann 1 : 1 bis 8 : 1 betragen.

15

Elektrolyte:

In Kombination der Lösungsvermittler mit Elektrolyten läßt sich die Löslichkeit besonders auch bei niedrigen Temperaturen erheblich erhöhen. Als geeignete Elektrolyte haben sich Alkali- und Erdalkalihalo-

20 genide erwiesen. Das Verhältnis von Lösemittel/Elektrolyt kann 1 : 1 bis 8 : 1 betragen.

Additive:

Weitere Bestandteile der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel in geringen Mengen (0,1 bis 3 Gewichts-

25 prozent) sind übliche Farbstoffe und Parfümöle sowie Alkanolamine oder auch Hydrotropica, wie nichttensidische Alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest - gewöhnlich als Natriumsalze - sowie Harnstoff.

Zur Einstellung geeigneter Viskosität können gegebenenfalls wasserlösliche Polymere, wie Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Xanthane, Polyethylenoxid, Polyacrylat, etc., zugesetzt werden.

30 Als weitere geeignete Additive haben sich Zitronensäure, EDTA, NTA und andere Komplexmierungsmittel erwiesen.

Beispiele

35 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen.

Zur Testung der Spülmittelwirkung wurde der Minitellertest (vgl. R.M. Anstett u. E.J. Schuck JAOCS 43, 576 (1966) durchgeführt.

Hierbei werden mit Fett beladene Uhrgläser bei erhöhter Temperatur mit einem Pinsel in der Tensidlösung manuell gereinigt. Die Versuchsbedingungen (Präparationen, Geometrien, Stoffmengen und

40 -konzentrationen, Temperaturen, Temperaturgradienten, Zeiten) sind genau definiert. Der Test wird von mehreren Personen durchgeführt und liefert gut reproduzierbare Ergebnisse. Verschwindender Schaum zeigt die Anzahl der gereinigten Teller (Uhrgläser) an. Als Anschmutzung diente Schweineschmalz, das bei 50.0 °C auf die Gläser aufgebracht wurde, die so dann einem definierten Abkühlungsprozeß auf 23 °C (Raumtemperatur) unterliegen. Die Spül-Anfangstemperatur beträgt ebenfalls 50 °C.

45 Tabelle 1 vergleicht, die Reinigungswirkung von Einzeltensiden, die bei Alkylpolyglycosiden stark mit steigender Molekülhydrophobie zunimmt.

Tabelle 2 demonstriert, daß auch eine starke Erhöhung der Tensidkonzentration nur unbefriedigende Reinigungswirkungen ergibt, wenn das Alkylpolyglycosid zu hydrophil ist, wie im Falle von Triton CG 110.

50 Tabelle 3a vergleicht die Reinigungswirkung der erfindungsgemäßen Alkylpolyglycoside mit denen optimierter Markenprodukte in Abhängigkeit der Spülmittelkonzentration für einen mittleren Wasserhärtegrad; Tabelle 3b gibt die analogen Verhältnisse bei weichem Wasser an.

Tabelle 1

55 Minitellertest, Konzentration Waschaktive Substanz: 0,075 g/l, Trinkwasser: 13 ° dH

Tensid	Anzahl gereinigter Teller
a) C ₁₀ -C ₁₃ -Alkylbenzolsulfonat-Na	10
b) C ₁₂ C ₁₄ -O (EO) ₂ SO ₄ Na	14
c) C ₁₂ C ₁₄ -O (EO) ₈ H	8

d) C ₈ C ₁₀ G _{1.8} (Triton CG 110)*	0

e) C ₁₀ C ₁₂ G _{1.5}	1
f) C ₁₀ C ₁₂ G _{1.2}	5
g) C ₁₂ C ₁₃ G _{1.7}	14
h) C ₁₂ C ₁₄ G _{1.4}	18
i) C ₁₂ C ₁₄ G _{1.2}	22

* C₈C₁₀-Alkylglucosid mit 1,8 Glucosylteilen pro Alkylrest

Die Beispiele e) bis i) sind erfindungsgemäß.

30 Tabelle 2

Minitellertest mit Triton CG 110* (Rohm & Haas) in Abhängigkeit von der Wasserhärte und der Tensidkonzentration

	Wasserhärte	Waschaktive Substanz g/l	Anzahl gereinigter Teller
a)	2	0,075	0
b)	2	0,15	1
c)	13	0,15	0
d)	13	0,3	1

* C₈C₁₀-Alkylglucosid mit 1,8 Glucosylteilen pro Alkylrest

50 Tabelle 3a

55 Minitellertest mit hydrophob eingestellten Alkylpolyglycosiden im Vergleich zu Markenspülmitteln, Wasser: 13° dH, pH 6-7

Produkt	Waschaktive Substanz g/l	Anzahl gereinigter Teller
a) C ₁₂ C ₁₄ G _{1.2}	0,075	22
b) C ₁₂ C ₁₃ G _{1.1}	0,075	20
c) "Pril"	0,075	20
d) "Palmolive"	0,075	20
e) "Frosch"	0,075	18

f) C ₁₂ C ₁₄ G _{1.1}	0,05	16
g) C ₁₂ C ₁₄ G _{1.2}	0,05	15
h) "Pril"	0,05	14

i) C ₁₂ C ₁₄ G _{1.2}	0,025	3
j) "Pril"	0,025	2

Tabelle 3b

Minitellertest mit hydrophob eingestellten Alkylpolyglycosiden im Vergleich zu Markenspülmitteln, Wasser: 2 ° dH, pH 6-7

Produkt	Waschaktive Substanz g/l	Anzahl gereinigter Teller
a) C ₁₂ C ₁₄ G _{1.1}	0,075	27
b) C ₁₂ C ₁₄ G _{1.2}	0,075	26
c) C ₁₂ C ₁₃ G _{1.1}	0,075	25
d) "Pril"	0,075	25
e) "Palmolive"	0,075	25
f) "Frosch"	0,075	25

Aus den Tabellen 3a und 3b ergibt sich die hervorragende Reinigungswirkung der erfindungsgemäßen Alkylpolyglycoside, die als sehr umweltverträgliche Einzeltenside in Spülmitteln eine hervorragende Reinigungswirkung erzielen.

Tabelle 4

Daten und Reinigungswirkung erfindungsgemäßer Zubereitungen

Zusammensetzung (Gew. %)	a	b	c	d	e	f	g	h
C ₁₂ C ₁₄ G _{1.2}	20	20	20	20	-	-	-	
C ₁₂ C ₁₃ G _{1.1}	-	-	-	-	20	20	20	
Ethanol	10	10	10	-	-	5	5	"Pril"
i-Propanol	-	-	-	10	10	-	-	
NaCl	-	5	7	5	5	-	-	
KCl	-	-	-	-	-	5	-	
CaCl ₂	-	-	-	-	-	-	5	
Klarpkt. (°C)	14	11	9	10	-3	2	1	11
Viskosität (25 °C) (mPa s)	80	50	40	20	30	180	160	200
pH	6,7	6,5	6,5	6,3	7,5	7,5	7,8	6,8
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Anzahl der gereinigten Teller 13° dH, 50 °C	21	X	22	21	23	21	20	20

X = nicht gemessen

In Tabelle 4 sind die physikalischen Daten einiger erfindungsgemäßen Zubereitungen zusammengestellt. Die ebenfalls aufgeführten Reinigungswerte (Minitellertest) demonstrieren die hohe Wirksamkeit der neuen Reinigungssysteme.

Patentansprüche

1. Flüssiges, schäumendes Reinigungsmittel, bestehend aus

3 bis 40 Gewichtsprozent Alkylpolyglycosid,
 0 bis 30 Gewichtsprozent Lösungsvermittler,
 0 bis 10 Gewichtsprozent Elektrolyt,
 0 bis 3 Gewichtsprozent Additiven und
 Wasser ad 100 Gewichtsprozent.

2. Flüssiges, schäumendes Reinigungsmittel nach Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß das Alkylpolyglycosid der Formel I



5

entspricht, wobei R ein gesättigter oder ungesättigter, verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, Z_n ein Polyglycosylradikal mit $n = 1$ bis 3 Hexose- oder Pentoseeinheiten oder Mischungen davon bedeuten.

- 10 3. Flüssiges, schäumendes Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylpolyglycosid der Formel I

15



20 entspricht, wobei R ein gesättigter oder ungesättigter, Fettalkohol mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen und Z_n ein Polyglucosylradikal mit $n = 1,1$ bis 2 Glycosideinheiten bedeuten.

- 25 4. Flüssiges, schäumendes Reinigungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösemittel Ethanol, i-Propanol oder Propylenglykol-1.2 oder Gemische davon verwendet werden.

5. Flüssiges, schäumendes Reinigungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis Alkylpolyglycosid/Lösemittel 1 : 1 bis 8 : 1 beträgt.

30

6. Flüssiges, schäumendes Reinigungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis Lösemittel/Elektroyt 1 : 1 bis 8 : 1 beträgt.

- 35 7. Flüssiges, schäumendes Reinigungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt-, Alkali- und/oder Erdalkalichlorid verwendet wird.

- 40 8. Verwendung des flüssigen, schäumenden Reinigungsmittels nach den Ansprüchen 1 bis 7 als manuelles Spülmittel.

45

50

55