

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. August 2001 (02.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/55285 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D [DE/DE]; Am Treppchen 8, 42799 Leichlingen (DE).
ELSNER, Michael [DE/DE]; Hildener Str. 48, 42967 Solingen (DE). **SCHMID, Karl, Heinz** [DE/DE]; Stifterstr. 10, 40822 Mettmann (DE). **KÖSTER, Rita** [DE/DE]; Aachener Str. 55, 40223 Düsseldorf (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00611
- (22) Internationales Anmeldedatum:
19. Januar 2001 (19.01.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 03 752.6 28. Januar 2000 (28.01.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **COGNIS DEUTSCHLAND GMBH** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KAHRE, Jörg**
- (81) Bestimmungsstaat (national): US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- Veröffentlicht:**
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 01/55285 A2

(54) Title: RINSING AND CLEANING AGENTS

(54) Bezeichnung: SPÜL- UND REINIGUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to rinsing and cleaning agents, which comprise hydroxy mixed ethers, alkyl and/or alkenyl oligoglycosides and, optionally, further non-ionic surfactants and ionic surfactants. The invention further relates to the use of said mixtures in rinsing and cleaning agents.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Spül- und Reinigungsmittel, enthaltend Hydroxymischether und Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside, gegebenenfalls weiter nichtionische Tenside und anionische Tenside, sowie die Verwendung derartiger Mischungen in Spül- und Reinigungsmittel.

Spül- und Reinigungsmittel

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Spül- und Reinigungsmittel, enthaltend Hydroxymischether und Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside, gegebenenfalls weitere nichtionische Tenside und anionische Tenside, sowie die Verwendung derartiger Mischungen in Spül- und Reinigungsmittel.

Stand der Technik

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.

In der deutschen Offenlegungsschrift **DE 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 **DT 2432757** ist bekannt, das Hydroxymischether als Schaumdämpfungsmittel in Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel eingesetzt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Spül- und Reinigungsmittel zu entwickeln, die gleichzeitig ein gutes Schaum- und Reinigungsverhalten, insbesondere eine sehr gute Benetzungsfähigkeit von Kunststoffen und eine hohe Materialverträglichkeit der zu reinigenden Oberflächen zeigen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Spül- und Reinigungsmittel enthaltend

a. Hydroxymischether der Formel (I)



in der R¹ für Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen

R² für Wasserstoff oder einen Methyl-, oder Ethylrest

R³ für Wasserstoff oder einen Methyl-, oder Ethylrest

R⁴ für einen Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen

x für 0 oder 1 bis 30,

y für 0 oder 1 bis 30, wobei x+y>=1 ist, steht, und

b. Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (II)



in der R⁵ für Alkyl- und/ oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen

G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen

p für eine Zahl von 1 bis 10, steht.

Hydroxymischether

Hydroxymischether der Formel (I) sind literaturbekannt und werden beispielsweise in der deutschen Anmeldung **DE 19738866** beschrieben. Sie werden hergestellt durch Umsetzung von 1,2-Epoxyalkanen (R⁴CHOCH₂), wobei R⁴ für einen aliphatischen gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 22, insbesondere 6 bis 16 Kohlenstoffatomen steht, mit Alkoholen, die alkoxyliert worden sind.

Bevorzugt im Sinne der Erfindung werden solche Hydroxymischether, die sich von Alkoxyaten von einwertigen Alkoholen der Formel R¹-OH mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen ableiten, wobei R¹ für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest, insbesondere mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen, steht.

Beispiele für geeignete geradkettige Alkohole sind Butanol-1, Capron-, Önanth-, Capryl-, Pelargon-, Caprinalkohol, Undecanol-1, Laurylalkohol, Tridecanol-1, Myristylalkohol, Pentadecanol-1, Palmitylalkohol, 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 Alkoxyate eingesetzt, die durch Umsetzung der Alkohole in beliebiger Reihenfolge mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid auf bekannte Weise hergestellt werden.

Vorzugsweise werden Alkoxyate von Alkoholen, die durch Umsetzung mit 10 bis 50 Mol Ethylenoxid entstehen eingesetzt, wobei R^2 und R^3 für Wasserstoff steht und $x+y=1-50$ ist. Bevorzugt sind sowohl Alkoxyate, die durch Umsetzung von Alkohol mit 1 bis 10 Mol Propylenoxid (R^2 =Methyl, $x=1-10$) und 10 bis 30 Mol Ethylenoxid (R^3 =Wasserstoff, $y=10-30$) entstehen, und auch durch Umsetzung mit 10 bis 30 Mol Ethylenoxid (R^2 =Wasserstoff, $x=10-30$) und 1 bis 10 Mol Propylenoxid (R^3 =Methyl, $y=1-10$) entstehen.

Insbesondere geeignet sind Hydroxymischether der Formel (I), wobei R^2 für einen Methylrest, und R^3 für Wasserstoff stehen, die vorteilhafterweise durch Umsetzung von Alkohol mit 1 bis 3 Mol Propylenoxid ($x=1-3$) und anschließend mit 10 bis 25 Mol Ethylenoxid ($y=10-25$) hergestellt worden sind.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Zwingend enthalten die erfindungsgemäßen Spül- und Reinigungsmittel Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (II). 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, Capron-, Önanth-, Capryl-, Pelargon-, 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 Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxo-synthese 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.

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.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Spül- und Reinigungsmittel 0,01 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,025 bis 15 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-% Hydroxymischether der Formel (I) berechnet als Aktivsubstanz, bezogen auf die Mittel.

Aktivsubstanz definiert sich als Reinstoff, der in dem Spül- und Reinigungsmittel enthalten ist.

In einer weiteren Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Spül- und Reinigungsmittel 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 15 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (II) berechnet als Aktivsubstanz, bezogen auf die Mittel.

Weiterhin kann es bevorzugt sein, die Hydroxymischether der Formel (I) und Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (II) im Gewichtsverhältnis 10 zu 0,1 bis 1 zu 10, vorzugsweise 10 zu 0,5 bis 1 zu 5, insbesondere 10 zu 1 bis 1 zu 4 einzusetzen.

Nichtionische Tenside

Die erfindungsgemäßen Mittel können weitere nichtionische Tenside enthalten. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Alkoxyate von Alkanolen, endgruppenverschlossene Alkoxyate von Alkanolen ohne freie OH-Gruppen, alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester, Aminoxide, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, und Polysorbate. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingengte Homologenverteilung aufweisen.

Bevorzugt sind die weiteren nichtionische Tenside ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkoxyaten von Alkanolen, insbesondere Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglycolether (FAEO/PO) der Formel (III) bzw. Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglycolether (FAPO/EO) der Formel (IV), endgruppenverschlossene Alkoxyate von Alkanolen, insbesondere endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglycolether bzw. endgruppenverschlossene Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglycolether, und Fettsäureniedrigalkylester und Aminoxiden.

Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykoether

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykoether der Formel (III), die gegebenenfalls endgruppenverschlossen sind,



eingesetzt, in der R^6 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, R^7 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 Zahl von 1 bis 10 steht.

Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykoether

Ebenso geeignet sind Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykoether der Formel (IV), die gegebenenfalls endgruppenverschlossen sind,



in der R^8 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, R^9 für H oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, q für eine Zahl von 1 bis 5 und r für eine Zahl von 0 bis 15 steht.

Einer bevorzugten Ausführungsform entsprechend enthalten die erfindungsgemäßen Mittel Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykoether der Formel (III), in der R^6 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 R^7 für Wasserstoff steht. Es handelt sich hierbei um Anlagerungsprodukte von 1 bis 10 Mol Ethylenoxid an monofunktionelle Alkohole. Als Alkohole sind die oben beschriebenen Alkohole wie Fettalkohole, Oxoalkohole und Guerbetalkohole geeignet.

Auch geeignet sind von solchen Alkoholethoxylaten solche, die eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

Weitere geeignete Vertreter von nichtendgruppenverschlossenen Vertretern sind solche der Formel (III), in der R^6 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 R^7 für Wasserstoff steht. Es handelt

sich hierbei um Anlagerungsprodukte von zunächst mit 2 bis 7 Mol Ethylenoxid und dann mit 3 bis 7 Mol Propylenoxid alkoxylierten monofunktionellen Alkohole der schon beschriebenen Art.

Die endgruppenverschlossenen Verbindungen der Formel (III) sind mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen verschlossen (R^7). Häufig werden derartige Verbindungen in der Literatur auch als Mischether bezeichnet. Geeignete Vertreter sind Methylgruppenverschlossene Verbindungen der Formel (III), in denen R^6 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 R^7 für eine Methylgruppe steht. Derartige Verbindungen können leicht durch Umsetzung der entsprechenden nicht endgruppenverschlossenen Fettalkoholpolyethylenglykol/polypropylenglykolether mit Methylchlorid in Gegenwart einer Base hergestellt werden.

Geeignete Vertreter von Alkylgruppenverschlossenen Verbindungen sind solche der Formel (III), in denen R^6 für einen aliphatischen, gesättigten, geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 16 C-Atomen, n für eine Zahl von 5 bis 15, m für 0 und R^7 für eine Alkylgruppe mit 4 bis 8 C-Atomen steht. Bevorzugt wird der Endgruppenverschluß mit einer geradkettigen oder verzweigten Butylgruppe durchgeführt, indem der entsprechende Fettalkoholpolyethylenglykolether mit n-Butylchlorid oder mit tert. Butylchlorid in Gegenwart von Basen umgesetzt wird.

Anstelle der Verbindungen der Formel (III) oder in Mischung mit ihnen können gegebenenfalls endgruppenverschlossene Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether der Formel (IV) enthalten sein. Derartige Verbindungen werden beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE-A1- 43 23 252 beschrieben. Besonders bevorzugte Vertreter der Verbindungen der Formel (IV) sind solche, in denen R^8 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 R^9 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

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



in der $R^{10}CO$ für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{11} für Wasserstoff oder Methyl, R^{12} 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 Alkoxide in die Carbonyl-esterbindung 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 Kokosfettsäuremethylestern.

Aminoxide

Als Aminoxide können Verbindungen der Formel (VI) und/oder eingesetzt werden.



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 R^{13} für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, sowie R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander für R^{13} oder einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise werden Aminoxide der Formel (VI) eingesetzt, in der R^{13} und R^{14} für $C_{12/14}$ - bzw. $C_{12/18}$ -Kokosalkylreste stehen und R^{15} einen Methyl- oder einen Hydroxyethylrest bedeutet. Ebenfalls bevorzugt sind Aminoxide der Formel (VI), in denen R^{13} für einen $C_{12/14}$ - bzw. $C_{12/18}$ -Kokosalkylrest steht und R^{14} und R^{15} die Bedeutung eines Methyl- oder Hydroxyethylrestes haben.

Weitere geeignete Aminoxide sind Alkylamido-aminoxide der Formel (VII), wobei der Alkylamido-Rest $R^{23}CONH$ durch die Reaktion von linearen oder verzweigten Carbonsäuren, vorzugsweise mit 6 bis 22, bevorzugt mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere aus $C_{12/14}$ - bzw. $C_{12/18}$ - Fettsäuren mit Aminen entsteht. Dabei stellt R^{24} eine lineare oder verzweigte Alkenylgruppe dar mit 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und R^{14} und R^{15} haben die in Formel (VI) angegebene Bedeutung.

Die weiteren nichtionische Tenside können in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 8 Gew.-% enthalten sein, berechnet als Aktivsubstanz, bezogen auf die Mittel.

Gemäß der vorliegenden Erfindung können die Spül- und Reinigungsmittel anionische Tenside enthalten.

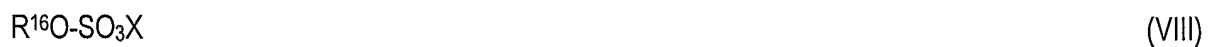
Anionische Tenside

Typische Beispiele für anionische 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, Alkyloligoglycosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingengte Homologenverteilung aufweisen.

Vorzugsweise sind als anionische Tenside Alkyl- und/oder Alkenylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylbenzolsulfonate, Monoglycerid(ether)sulfate und Alkansulfonate, insbesondere Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, sekundäre Alkansulfonate und lineare Alkylbenzolsulfonate.

Alkyl- und/oder Alkenylsulfate

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 R^{16} 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

Alkylethersulfate ("Ethersulfate") stellen bekannte anionische Tenside dar, die großtechnisch durch SO_3^- - oder Chlorsulfonsäure (CSA)-Sulfatierung von Fettalkohol- oder Oxoalkoholpolyglycoethern 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, 2Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol 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}- Kokosfettalkoholfractionen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze.

Alkylbenzolsulfonate

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

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 neu-

tralierten 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 R^{19}CO 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 R^{19}CO für einen linearen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht.

Alkansulfonate

Alkansulfonate lassen sich in primäre und sekundäre Alkansulfonate einteilen. Darunter versteht man Verbindungen der Formel (XII),



wobei bei primären Alkanosulfonaten R^{20} für Wasserstoff und R^{21} für einen Alkylrest mit nicht mehr als 50 Kohlenstoffatomen steht. Bevorzugt sind die sekundären Alkansulfonate.

R^{20} und R^{21} stehen für Alkylreste, wobei R^{20} und R^{21} zusammen nicht mehr als 50 Kohlenstoffatome haben sollen.

Zweckmäßigerweise enthalten die Spül- und Reinigungsmittel 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,4 bis 10 Gew.-% anionische Tenside, berechnet als Aktivsubstanz, bezogen auf die Mittel. Den zu 100 Gew.-% fehlenden Rest der Spül- und Reinigungsmittel können Hilfsstoffe sowie Wasser darstellen.

Die Spül- und Reinigungsmittel können sowohl als wässrige Lösungen, als auch in fester Form oder als Gel vorliegen. Insbesondere bevorzugt ist, daß sie in Form von wäßrigen Lösungen vorliegen.

Der pH-Wert der Spül- und Reinigungsmittel in Form von wäßrigen Lösung liegt bevorzugt im Bereich zwischen 4 bis 6,5, insbesondere zwischen 4,5 bis 6 für die Anwendung als saurer Reiniger. Als saure Reiniger werden die Reiniger bezeichnet, die durch Zusatz von anorganischen und organischen Säuren, insbesondere Citronensäure und Essigsäure und deren Salzen, wie zum Beispiel Trinatriumcitrat auf einen pH-Wert $\leq 6,5$ eingestellt werden.

Um als alkalische Reiniger zu wirken werden die erfindungsgemäßen Spül- und Reinigungsmittel auf einen pH-Werten zwischen 7 bis 10, vorzugsweise zwischen 7 bis 8, durch Zusatz von Alkalihydroxid, Ammoniak, oder organischen Basen wie zum Beispiel Triethanolamin, eingestellt.

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. Weiterhin können Schaumregulatoren, wie beispielsweise Seife, Fettsäuren, insbesondere Kokosfettsäure und Palmkernfettsäure, lösliche Builder, wie beispielsweise Citronensäure bzw. Natriumcitrat, EDTA oder NTA, Abrasivstoffe, wie Quarz- bzw. Holzmehl oder Polyethylenreibkörper und Verdicker wie Acrysol® enthalten sein.

In vielen Fällen ist eine zusätzliche bakterizide Wirkung erwünscht, weswegen die Mittel kationische Tenside oder Biozide, beispielsweise Glucoprotamin, enthalten können.

Ein weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Hydroxymischethern in Kombination mit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside zum Spülen und Reinigen von harten Oberflächen, vorzugsweise im Haushalt und den industriellen- und institutionellen Bereich. Besonders geeignet zeigen sich diese Rezepturen für 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), 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.

Beispiele

Anwendungstechnische Untersuchungen. Die Beurteilung der Reinigungsleistung der Reinigungsmittel auf harten Oberflächen beruht darauf, daß ein mit Testschmutz behandelte weißer Schmutzträger unter definierten Bedingungen mit einem mit dem Prüfgut getränkten Schwamm gewischt wird. Das Prüfgut kann verdünnt oder unverdünnt eingesetzt werden. Der Reinigungseffekt wird fotoelektrisch gegen den unbehandelten weißen Schmutzträger (=100%) gemessen (Qualitätsnormen für Fußbodenpflege- und Reinigungsmittel, Wischpflegemittel **in Seifen – Öle – Fette – Wachse – 112, 10 (1986)**).

In der folgenden Tabelle sind die Vergleichsbeispiele (V) den erfindungsgemäßen Beispielen (E) gegenübergestellt.

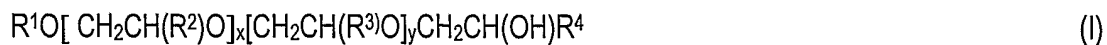
Rezepturen von Spül- und Reinigungsmitteln

Zusammensetzung Aktivsubstanz	in %													
	V1	E1	E1-1	V2	E2	E2-1	V3	E3	E3-1	V4	E4	E4-1	E5	E6
Alkylbenzolsulfonat	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
C12/18-FA-7EO	6,00	4,00	4,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C10/14-FA-1,2PO-6,4EO	-	-	-	6,00	4,00	4,00	-	-	-	-	-	-	-	-
C13/15-FA-7EO	-	-	-	-	-	-	6,00	4,00	4,00	-	-	-	-	-
C12/14-FA-5EO-4PO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,00	4,00	4,00	-	-
C8/10-FA-1PO-22EO-C10 alpha Epoxid	-	2,00	-	-	2,00	-	-	2,00	-	-	2,00	-	6,00	-
C13/15-FA-7EO-C12 alpha Epoxid	-	-	2,00	-	-	2,00	-	-	2,00	-	-	2,00	-	6,00
C8/10-APG	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50
Kokos-, Palmkernfettsäure	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
NaOH	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Na-Cumolsulfonat	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Na-Bicarbonat	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
VE-Wasser	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
pH-Wert	9 - 10	9 - 10	9 - 10	9 - 10	9 - 10	9 - 10	9 - 10	9 - 10	9 - 10	9 - 10	9 - 10	9 - 10	9 - 10	9 - 10
% Gesamt-AS	14,60	14,60	14,60	14,60	14,60	14,60	14,60	14,60	14,60	14,60	14,60	14,60	14,60	14,60
Aussehen	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar
RV Verdünnte Anwendung [% Reflektion]	54	64	62	59	65	64	58	66	64	60	67	65	72	70

Patentansprüche

1. Spül- und Reinigungsmittel enthaltend

a. Hydroxymischether der Formel (I)



in der R¹ für Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen

R² für Wasserstoff oder einen Methyl-, oder Ethylrest

R³ für Wasserstoff oder einen Methyl-, oder Ethylrest

R⁴ für einen Alkylrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen

x für 0 oder 1 bis 30,

y für 0 oder 1 bis 30, wobei x+y>=1 ist, steht,

b. Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (II)



in der R⁵ für Alkyl- und/ oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen

G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen

p für eine Zahl von 1 bis 10, steht.

2. Spül- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie Hydroxymischether der Formel (I) enthalten in der R¹ für einen Alkylrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen steht.
3. Spül- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie Hydroxymischether der Formel (I) enthalten, in der R² für einen Methylrest, R³ für Wasserstoff steht.
4. Spül- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie Hydroxymischether der Formel (I) enthalten, wobei x für die Zahlen 1 bis 3 und y für 10 bis 25 stehen.

5. Spül- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (II) enthalten, in der R⁵ für einen Alkylrest mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen steht.
6. Spül- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (II) enthalten, in der p für Zahlen von 1 bis 3 steht.
7. Spül- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie - berechnet als Aktivsubstanz, bezogen auf die Mittel - 0,01 bis 25 Gew.-% Hydroxymischether der Formel (I) enthalten.
8. Spül- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie - berechnet als Aktivsubstanz, bezogen auf die Mittel - 0,01 bis 30 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (II) enthalten.
9. Spül- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie weitere nichtionische Tenside enthalten, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkoxyaten von Alkanolen, endgruppenverschlossenen Alkoxyaten von Alkanolen ohne freie OH-Gruppen, alkoxylierten Fettsäureniedrigalkylestern und Aminoxiden.
10. Spül- und Reinigungsmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie - berechnet als Aktivsubstanz, bezogen auf die Mittel - 0,1 bis 15 Gew.-% weitere nichtionische Tenside enthalten.
11. Spül- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie als weitere Komponente anionische Tenside enthalten, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten, Alkylethersulfate, Alkylbenzolsulfonate, Monoglycerid-(ether)sulfate und Alkansulfonate.
12. Spül- und Reinigungsmittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie - berechnet als Aktivsubstanz, bezogen auf die Mittel - 0,1 bis 20 Gew.-% anionische Tenside enthalten.
13. Spül- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form von wässrigen Lösungen vorliegen.

14. Spül- und Reinigungsmittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert zwischen 4 bis 6,5 liegt.
15. Spül- und Reinigungsmittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert zwischen 7 bis 10 liegt.
16. Verwendung von Hydroxymischethern in Kombination mit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden zum Spülen und Reinigen von harten Oberflächen.