

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89120755.7**

51 Int. Cl.⁵: **C11D 1/29, //C07C305/10**

22 Anmeldetag: **09.11.89**

30 Priorität: **18.11.88 DE 3839016**

71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

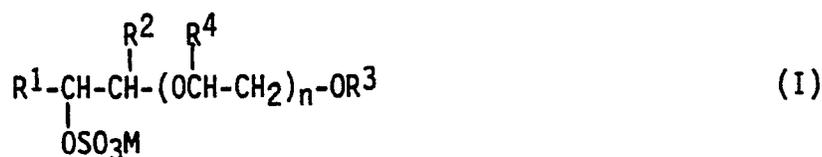
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.05.90 Patentblatt 90/21

72 Erfinder: **Schenker, Gilbert, Dr.**
Hermann-Hesse-Strasse 5
D-4006 Erkrath 2(DE)
 Erfinder: **Kihn-Botulinski, Martina, Dr.**
Kappeler Strasse 3 A
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

64 Benannte Vertragsstaaten:
ES

54 **Wasch- und Reinigungsmittel mit einem Gehalt an sek. Dialkylethersulfaten.**

57 Es werden Wasch- und Reinigungsmittel in fester oder flüssiger Form mit einem Gehalt an (a) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines anionischen oder kationischen Tensids, (b) 1 bis 90 Gew.-% mindestens einer Verbindung aus der Klasse der Buildersalze und Sequestrierungsmittel und (c) Differenz bis 100 Gew.-% an sonstigen üblichen Wasch- und Reinigungsbestandteilen beschrieben, in denen die Komponente (a) ganz oder teilweise aus einem sekundären Dialkylethersulfat der allgemeinen Formel I besteht:



in der die Symbole die folgende Bedeutung haben: M = Na, K, Mg, Ammonium oder ein organisches Ammonium-Kation, R¹ = linearer C₁-C₁₆-Alkylrest, R² = Wasserstoff oder linearer C₁₋₁₆-Alkylrest, R³ = linearer oder verzweigter C₁₋₂₂-Alkylrest mit der Maßgabe, daß die Summe der C-Atome in (R₁ + R₂) = 1 bis 18 und in (R₁ + R₂ + R₃) = 8 bis 22 beträgt, R⁴ = Wasserstoff oder CH₃ und n = Zahlen von 0 bis 15.

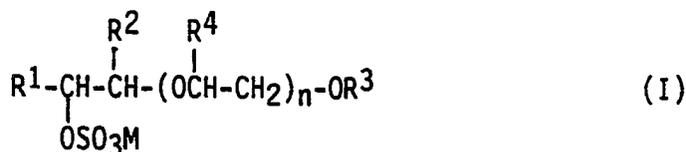
EP 0 369 317 A1

Wasch- und Reinigungsmittel mit einem Gehalt an sek. Dialkylethersulfaten

Die vorliegende Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmittel, die als anionische Tensidkomponente Salze von sek. Dialkylethersulfaten enthält. Diese neue Tensidverbindung eignet sich hervorragend als Austauschkomponente für Alkylbenzolsulfonate, da sie bei vergleichbar guten anwendungstechnischen Eigenschaften sehr viel günstigere ökologische Eigenschaften, d. h. eine bessere Biodegradibilität und eine geringere Toxizität gegenüber Fischen und Kleinlebewesen im Abwasser entfaltet. Sie kann überdies im wesentlichen aus natürlichen, nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden.

Gegenstand der Erfindung sind Wasch und Reinigungsmittel fester oder flüssiger Form, enthaltend

- a) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines anionischen oder kationischen Tensids,
- b) 1 bis 90 Gew.-% mindestens einer Verbindung aus der Klasse der Buildersalze und Sequestrierungsmittel und
- c) Differenz bis 100 Gew.-% an sonstigen üblichen Wasch- und Reinigungsmittelbestandteilen, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) ganz oder teilweise aus einem sekundären Dialkylethersulfat der allgemeinen Formel I besteht:



in der die Symbole die folgende Bedeutung haben: M = Na, K, Mg, Ammonium oder ein organisches Ammonium-Kation, R¹ = linearer C₁-C₁₆-Alkylrest, R² = Wasserstoff oder linearer C₁₋₁₆-Alkylrest, R³ = linearer oder verzweigter C₁₋₂₂-Alkylrest mit der Maßgabe, daß die Summe der C-Atome in (R₁ + R₂) = 1 bis 18 und in (R₁ + R₂ + R₃) = 8 bis 22 beträgt, R⁴ = Wasserstoff oder CH₃ und n = Zahlen von 0 bis 15.

Die Bedeutung von M in der oben genannten allgemeinen Formel (I) ist Na, K, Mg, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium, wobei die Alkyl- und Alkanolreste der genannten organischen Ammoniumionen je 1 bis 4 C-Atome haben können. Bevorzugt sind die Natriumsalze. Für flüssige Mittel sind insbesondere die Salze des Triethanolamins gut brauchbar.

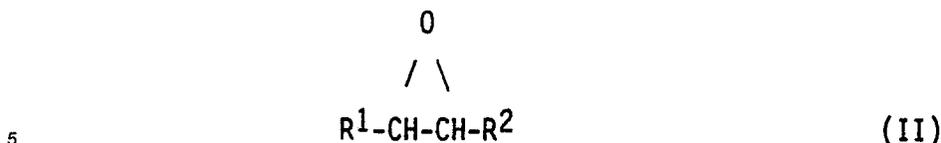
In der allgemeinen Formel (I) steht R¹ für einen linearen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen. Es kommen also für die erfindungsgemäßen Verbindungen als Substituent R¹ die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Hendecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl und n-Hexadecyl in Frage. Bevorzugt sind Alkylreste mit 6 bis 14 C-Atomen.

Die Bedeutung von R² in der oben genannten allgemeinen Formel (I) ist Wasserstoff oder ein lineare Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen. Neben Wasserstoff kommen also für R² dieselben Alkylreste wie für R¹ in Frage. Die Summe der in R¹ und R² enthaltenen C-Atome beträgt 1 bis 18, vorzugsweise 6 bis 14. Insbesondere steht R¹ für lineare Alkylreste mit 8 bis 12 C-Atomen und R² für Wasserstoff. In der oben genannten Formel (I) steht R³ für einen linearen oder verzweigten, gesättigten Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen. Es kommen somit als Substituent R³ die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Hendecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl, n-Eicosyl, n-Heneicosyl und n-Docosyl sowie die verzweigt-kettigen Isomeren der genannten Alkylreste in Frage.

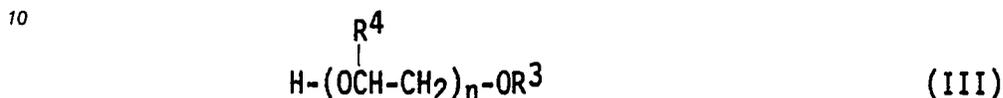
R³ steht für lineare, gesättigte Alkylreste mit 1 bis 22 C-Atomen. Eine bevorzugte Ausführungsform umfaßt Verbindungen, in der R³ für lineare, gesättigte Alkylreste mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere für Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen, steht.

In der oben genannten allgemeinen Formel (I) steht R⁴ für eine Methylgruppe und vorzugsweise für Wasserstoff. Der Index n steht für eine Zahl von 0 bis 15, wobei der Bereich von 1 bis 10 für n bevorzugt ist. Es ist jedoch auch möglich, daß in den genannten Verbindungen Ethoxyreste und Propoxyreste nebeneinander in beliebigem Verhältnis und beliebiger Reihenfolge in die Molekülkette eingebaut sind. Derartige gemischte Ether fallen ebenfalls unter die allgemeine Formel (I).

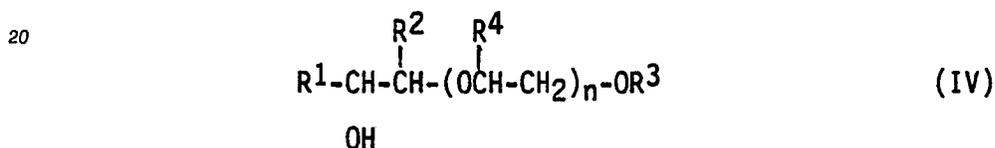
Die hier nicht beanspruchte Herstellung der Dialkylethersulfate kann in der Weise erfolgen, daß man Epoxide der allgemeinen Formel II



in der R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Alkoholalkoxyaten der allgemeinen Formel III



in der R³, R⁴ und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Katalysators zu Hydroxyalkylpolyethylen- und Hydroxyalkylpolypropylenglykolethern der allgemeinen Formel VI



umsetzt. Diese Umsetzung erfolgt bei Temperaturen von 100 bis 180 °C, bevorzugt 120 bis 160 °C. Als Katalysatoren werden vorzugsweise Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat verwendet. Die Menge des Katalysators beträgt 0,01 bis 2 Gew.-% des Reaktionsgemisches. Die so erhaltenen Verbindungen der Formel IV werden mit bekannten Sulfierungsmitteln umgesetzt, wie Chlorsulfonsäure, Amidosulfonsäure oder - vorzugsweise - mit Schwefeltrioxid, das mit inerten Gasen bzw. Luft verdünnt ist, wobei die Temperatur während der Sulfatierung zweckmäßigerweise 10 bis 40 °C beträgt. Das rohe Sulfatierungsprodukt wird dann in eine basische, einen Überschuß an Neutralierungsmitteln enthaltende wäßrige Lösung eingetragen bzw. kontinuierlich neutralisiert. Diese Lösung wird zweckmäßigerweise anschließend 20 Min. bis 1 Stunde bei Temperaturen von 60 bis 100 °C nachbehandelt. Die wäßrigen Lösungen der erhaltenen Verbindungen können, ggf. nach Neutralisieren von überschüssigen basischen Verbindungen, unmittelbar weiterverarbeitet oder auch getrocknet, insbesondere sprühgetrocknet werden. Detaillierte Herstellungsangaben finden sich in EP-A-299 370 bzw. US-Application No. 210 719 mit Priorität vom 15.07.1987:

Die Dialkylethersulfate können in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-% in üblichen Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden und insbesondere in solchen, in denen bisher Alkylbenzolsulfonate als Tenside verwendet wurden. Auf Grund ihrer ihres vergleichbaren günstigen Reinigungsvermögens und ihrer guten Löslichkeitseigenschaften können sie in derartigen Mitteln mit Vorteil die Alkylbenzolsulfonate ganz oder teilweise ersetzen. Damit die vorteilhaften ökologischen Eigenschaften der Dialkylethersulfate hinreichend zum Tragen kommen, werden solche Mittel bevorzugt, in denen mindestens 50 Gew.-% an herkömmlichen Alkylbenzolsulfonaten durch die Dialkylethersulfate ersetzt sind. Besonders bevorzugt sind Mittel ohne einen Gehalt an Alkylbenzolsulfonaten.

Die Mittel mit einem Gehalt an Dialkylethersulfaten können fest, d. h. pulverförmig, granular oder auch als geformte Stücke oder auch in flüssiger bzw. pastöser Form vorliegen.

Als Bestandteile der Komponente (a) können die erfindungsgemäßen Mittel zusätzliche anionische bzw. nichtionische Tenside enthalten. Hierzu zählen insbesondere Seifen, ferner Tenside vom Sulfonat- und Sulfat-Typ sowie nichtionische Verbindungen, z. B. aus der Klasse der Polyglykoletherderivate. Tenside mit hohen biologischen Abbauraten und niedriger Toxizität in aquatischen Systemen sind bevorzugt.

Geeignete Seifen leiten sich von natürlichen oder synthetischen, gesättigten oder einfach ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen ab. Geeignet sind insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind solche, die zu 50 bis 100 % aus gesättigten C₁₂₋₁₈-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 % aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

Brauchbare Tenside vom Sulfonattyp sind - unter Berücksichtigung der obengenannten Vorbehalte - lineare Alkylbenzolsulfonate (C₉₋₁₃-Alkyl) und Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder

innenständiger Doppelbindung durch Sulfonylieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische Hydrolyse der Sulfonylierungsprodukte erhält. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxydation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation erhältlich sind, sowie alpha-Sulfofettsäuren und deren Ester, z. B. die alpha-sulfonierte hydrierte Kokos-,
 5 Palmkern- oder Talgfettsäuren und deren Methyl- oder Ethylester sowie deren Gemische. Die alpha-Sulfoester und alpha-Sulfofettsäure-Disalze sind bevorzugt.

Besonders geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, d. h. aus Fettalkoholen, wie z. B. Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol oder den C₁₀₋₁₈-Oxoalkoholen. Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 2 Mol Ethylenoxid ethoxylierten aliphatischen primären Alkohole bzw. ethoxylierten Alkohole sind ebenfalls gut geeignet. Ferner eignen sich sulfatierte Fettsäurealkanolamide und sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Die anionischen Tenside liegen üblicherweise in Form ihrer Natriumsalze vor. Ihr Anteil, bezogen auf das Mittel, beträgt im allgemeinen 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-% einschließlich der
 15 Dialkylethersulfate.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise Anlagerungsprodukte von 2 bis 20, vorzugsweise 3 bis 15 Mol Ethylenoxid an 1 Mol einer Verbindung mit im wesentlichen 10 bis 20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole verwendet. Hierzu zählen wasserlösliche Anlagerungsprodukte von 7 bis 15 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie z. B. an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole oder an sekundäre Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 20 C-Atomen. Neben diesen wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykolether mit 2 bis 6 Ethylenglykoletherresten und gleicher C-Kettenlänge von Interesse, die sich durch ein erhöhtes Reinigungsvermögen gegenüber fettartigen Verschmutzungen auszeichnen.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind Alkylglycoside bzw. Alkyloligoglycoside, deren Alkylgruppe 8 bis 18, vorzugsweise 10 bis 16 C-Atome aufweist. Der Gehalt der Mittel an nichtionischen Tensiden bzw. nichtionischen Tensidgemischen beträgt 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere 2 bis 15 Gew.-%.

Als zwitterionische Tenside eignen sich solche mit Betain-Struktur sowie die bekannten Sulfobetaine. Kationische Tenside, beispielsweise quartäre Ammoniumsalze mit einer C₁₀₋₁₆-Alkylkette und drei niederen Alkylgruppen, vorzugsweise Methylgruppen, können ebenfalls mitverwendet werden. Bei einem Gewichtsverhältnis von Anionensid (einschließlich Dialkylethersulfat) zu Kationensid von 3 : 1 bis 25 : 1 können sie die Waschkraft der Mittel erhöhen, insbesondere gegenüber fetthaltigen Anschmutzungen.

Der Gesamtgehalt der Mittel an Tensiden hängt vom Verwendungszweck ab und beträgt 1 bis 50 Gew.-%. In festen Mitteln beträgt er vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 8 bis 25 Gew.-%. In flüssigen, buildersalzfreien Mitteln ist er in der Regel höher und beträgt 15 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-%.

Die Komponente (b) besteht aus Buildersalzen und Sequestrierungsmitteln, die einzeln oder im Gemisch untereinander die Kalkhärte des Wassers binden oder ausfällen oder störende Schwermetallionen komplex binden und damit die Reinigungskraft erhöhen und eine unerwünschte Zersetzung empfindlicher
 40 Bestandteile, wie Perverbindungen und Enzyme, verhindern.

Geeignete Bestandteile der Komponente (b) sind insbesondere ökologisch unbedenkliche Buildersalze, wie feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe vom Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g (gemäß den Angaben in DE 22 24 837) aufweisen. Ihre Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 1 bis 10 µm. In festen oder pastenförmigen Mitteln beträgt ihr Gehalt im
 45 allgemeinen 0 bis 40, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Substanz.

Als weitere Bestandteile der Komponente (b), die insbesondere zusammen mit den Zeolithen eingesetzt werden, kommen (co-)polymere Polycarboxylate in Betracht, wie Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure. Das Molekulargewicht der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1 000 und 100 000, das der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist ein Molekulargewicht von 50 000 bis 100 000 auf.

Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 % beträgt. Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften
 55 4 144 226 und 4 146 495 beschrieben sind und durch Polymerisation von Estern der Glykolsäure, Einführung stabiler terminaler Endgruppen und Verseifung zu den Natrium- oder Kaliumsalzen erhalten werden. Geeignet sind ferner polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und Disproportionie-

nung des Polymers nach Canizzaro mittels starker Alkalien erhalten werden. Sie sind im wesentlichen aus Acrylsäureeinheiten und Vinylalkoholeinheiten beziehungsweise Acroleineinheiten aufgebaut.

Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarbonsäuren beträgt, auf freie Säure bezogen 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere 1 bis 5 Gew.-%.

5 Zu den Bestandteilen der Komponente (b) zählen weiterhin Nitrilotriacetat (NTA), vorzugsweise in Form des Natriumsalzes, sowie Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, ebenfalls bevorzugt als Natriumsalz. Weiterhin kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, ggf. auch Aminoalkanpolyphosphonsäure in Betracht, wie Aminotrimethylenphosphonsäure (ATP), Ethylendiamin-tetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriamin-pentamethylenphosphonat (DTPMP),
10 sowie deren höhere Homologe. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Ihr Anteil in den Mitteln, auf freie Säure berechnet, beträgt allgemein 0 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 1,5 Gew.-%.

In Fällen, in denen ein Phosphat-Gehalt toleriert wird, können auch Phosphate mitverwendet werden, insbesondere Pentanatriumtriphosphat, ggf. auch Pyrophosphate, die aufgrund ihrer Löslichkeitseigenschaften in Flüssigwaschmitteln eingesetzt werden können, sowie Orthophosphate, die in erster Linie als Fällungsmittel für Kalksalze wirken. Vorzugsweise soll jedoch der Gehalt an Phosphaten, bezogen auf Pentanatriumtriphosphat, unter 30 Gew.-%, insbesondere unter 20 Gew.-% liegen.

Zu den Bestandteilen der Komponente (b) zählen ferner Waschalkalien wie Alkalimetallsilicate, insbesondere Natriumsilicate der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ bis $1 : 3,5$, vorzugsweise $1 : 2$ bis $1 : 3,35$. Ihr Anteil in den Mitteln kann 0 bis 8 Gew.-%, insbesondere 2 bis 5 Gew.-% betragen, wobei in Gegenwart von Zeolithen ihr Anteil vorzugsweise 3 Gew.-% nicht wesentlich übersteigt.

Als Waschalkali kommt ferner Natriumcarbonat in Frage, dessen Anteil bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% beträgt.

25 Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen (Komponente c), deren Anteil je nach Zusammensetzung der Mittel bis 80, vorzugsweise bis 50 Gew.-% und insbesondere 5 bis 40 Gew.-% beträgt, zählen Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), Bleichmittel, Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Schauminhibitoren, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze, Lösungsmittel und Wasser.

30 Als Bestandteil dieser Komponente (c) können die Wasch- und Reinigungsmittel Vergrauungsinhibitoren enthalten, die den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert halten und so das Vergrauen verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der
35 Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, wie z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische werden bevorzugt eingesetzt. Der Anteil der Verbindungen beträgt im allgemeinen 0,2 bis 2,
40 vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-%.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) und das -monohydrat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$) besondere Bedeutung. Brauchbar sind auch Peroxycarbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$), Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate, Harnstoffperhydrat oder Melaminperhydrat sowie H_2O_2 liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie
45 Perbenzoate, Peroxyphthalate, Dipiperazelaensäure oder Diperdodekandisäure.

Um beim Waschen bei Temperaturen unterhalb 80°C , insbesondere im Bereich von 40 bis 60°C , eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, wie N,N,N',N'-Tetraacetyl-ethylendiamin, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen, wie Glucosepentaacetat.
50

Die Waschmittel können als optische Aufheller für Baumwolle insbesondere Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Als Aufheller für Polyamidfasern kommen solche vom Typ der 1,3-Diaryl-2-pyrazoline in Frage, beispielsweise die Verbindung 1-(p-Sulfamoylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-diphenyls anwesend sein; z. B. die Verbindung 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfo styryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können
55

verwendet werden.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Geeignete Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Auch von C₁₂₋₂₀-Alkylaminen und C₂₋₆-Dicarbonsäuren abgeleitete Bis-acylamide sind brauchbar. Mit Vorteil werden auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet, z. B. solche aus Silikonen und Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

Als textilweichmachende Zusätze eignen sich Schichtsilikate aus der Klasse der Bentonite und Smectite, z. B. solche gemäß DE 23 34 899 und EP 265 529. Geeignet sind ferner synthetische feinteilige Schichtsilikate mit smectitähnlicher Kristallphase und verringertem Quellvermögen, wie sie in DE 35 26 405 (US 4 737 306) näher gekennzeichnet sind. Der Gehalt an Schichtsilikaten kann beispielsweise bis 20 Gew.-% betragen.

Die Herstellung pulverförmiger bis granularer Mittel kann in üblicher Weise, d. h. durch Sprühtrocknen der unter diesen Bedingungen beständigen Bestandteile und anschließendes Zumischen der hitzeempfindlichen Komponenten, wie Bleichmittel, Enzyme, Duftstoffe und Schauminhibitoren erfolgen. Weitere geeignete Verfahren sind das Granulieren der Bestandteile, wobei Wasser, Salzlösungen, Polymerlösungen und/oder nichtionische Tenside als Granulierflüssigkeit verwendet werden können.

25

Beispiele

Als Testgemische wurden die folgenden granularen bzw. flüssigen Waschmittel verwendet. Um bei der Remissionsmessung keine Störungen durch optische Aufheller zu erhalten, wurden aufhellerfreie Gemische und nicht optisch aufgehellte Testgewebe verwendet. In der Praxis würden die Gemische zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-% herkömmlicher Aufheller enthalten.

Tabelle I

35

Bestandteil	Mittel		
	I	II	III
synthet. Anionensid	6,2	7,2	12,5
Seife (C ₁₂₋₁₈ , Na-Salz)	2,4	2,4	15,3
Talgalkohol + 5 EO	0,3	2,0	-
C ₁₂₋₁₆ -Alkohol + 7 EO	1,7	1,4	15,0
Talgalkohol + 14 EO	0,3	-	-
Zeolith NaA	10,0	20,0	-
Na-Tripolyphosphat	19,0	-	-
AA-MA-Copolymer	1,2	3,3	-
Phosphonat	-	0,1	0,6
Na-Citrat	-	-	0,5
Soda	-	10,0	-
Na-Silikat 1 : 3,3	5,0	3,0	-
Mg-Silikat	0,5	0,4	-
Na ₂ SO ₄	20,0	21,0	-
NaBO ₃ · 4 H ₂ O	21,4	18,0	-
Celluloseether	0,5	0,4	-
Triethanolamin	-	-	5,0
Polyethylenglykol	-	-	5,0
Wasser	Rest	Rest	Rest

55

Es handelt sich demnach um ein phosphatreduziertes pulverförmiges Waschmittel I, ein phosphatfreies pulverförmiges Waschmittel II und ein phosphatfreies Flüssigwaschmittel III. Es bedeuten
 AA-MA-Copolymer = Na-Salz eines Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer, Molekulargewicht 70 000
 5 Phosphonat = Na-Salz der Diethylentriamin-pentamethylen-phosphonsäure
 Celluloseether = Gemische aus Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylmethylcellulose
 Wasser = Gesamter Wassergehalt einschließlich des an Zeolith und als Kristallwasser gebundenen Wassers.

Als synthetisches Aniontensid wurde in den Vergleichsversuchen (Bezeichnung V) lineares C₁₀₋₁₃-
 10 Alkylbenzolsulfonat-Na-Salz (Abkürzung LAS) verwendet, das in den erfindungsgemäßen Versuchen durch
 Dialkylethersulfate (Na-Salze) gemäß Formel I ersetzt wurden. In allen Verbindungen waren R² und R⁴ = H
 und M = Na. Die übrigen Symbole hatten die in Tabelle 2 angegebene Bedeutung, wobei die Zahlen die
 Anzahl der C-Atome in R¹ und R³ bzw. der EO-Gruppen (n) bedeuten.

15

Tabelle 2

20

25

30

35

Tensid	R ¹ (C-Zahl)	R ³ (C-Zahl)	n
T1	10	1	2
T2	10	1	4
T3	10	1	11
T4	12	1	2
T5	12	1	4
T6	12	1	11
T7	14	1	2
T8	14	1	4
T9	14	1	6
T10	10	8	4
T11	10	4	2
T12	12	4	2
T13	14	8	4
T14	14	4	5
T15	12	8	4

Die Mittel wurden im Launderometer (Abkürzung LM) sowie in einer Haushaltsmaschine (Abkürzung
 WM) mit horizontal angeordneter frontbeladener Trommel verwendet, wobei im letzteren Fall ein automati-
 40 sches Einlaugen-Verfahren (ohne Vorwäsche) einprogrammiert wurde. Die Wasserhärte betrug 16 °d
 (entsprechend 160 mg CaO pro Liter). Die Waschtemperatur und die Waschmittelkonzentration (in g/l) sind
 in der Tabelle aufgeführt. Es wurden unter standardisierten Bedingungen angeschmutzte Textillappen
 verwendet, die bei Verwendung der Waschmaschine zusammen mit 3 kg sauberer Füllwäsche gewaschen
 wurden. Es kamen folgende Testanschmutzungen zum Einsatz:

- 45 A1 Pigment/Hautfettanschmutzung auf Baumwolle und veredelter Baumwolle,
 A2 Mineralölanschmutzung auf Mischgewebe aus Polyesterfaser und veredelter Baumwolle,
 A3 Make up auf Mischgewebe gemäß A2.

Die prozentuale Remission (Abkürzung % R) wurde photometrisch bestimmt. Die in den folgenden
 Tabellen angegebenen Werte sind Mittelwerte aus 3 Bestimmungen innerhalb eines Streubereiches
 50 von 2 %. Ein Remissionsunterschied von 2 % ist auch mit dem bloßen Auge noch gut erkennbar und
 entspricht somit einem vom Verbraucher wahrnehmbaren Effekt.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Waschkraft der Dialkylethersulfate in der Größenordnung von kommer-
 zialen Dodecylbenzolsulfonat liegt und diese sogar teilweise übertrifft.

Bei der Prüfung auf biologische Abbaufähigkeit ergaben sich nach Standardtests angegeben in %
 MBAS (Methylenblau-aktive Substanz) und % BiAS (Wismut-aktive Substanz) im OECD-Screening-Test
 55 Werte für den Primärabbau zwischen 92 und 99 %. Die Fischtoxizität (in Milligramm Aktivsubstanz pro
 Liter) ergab Werte für LC₅₀ von 2 mg/l bis 22 mg/l und 118 mg/l mit Mittelwerten von LC₅₀ = 7,5 g/l und
 LC₁₀₀ = 22 g/l. Die Vergleichswerte für Dodecylbenzolsulfonat sind um ca. das 3fache bis 5fache niedriger
 und somit entsprechend ungünstiger. Gegenüber üblichen Nonionics ist die Fischtoxizität um den Faktor

EP 0 369 317 A1

6fach bis 8fach geringer. Die Bakterientoxizität aller Proben, die nach dem Sauerstoffzehrungstest gegenüber B. Robra getestet wurde, lag über 10 000 mg AS/l (Aktivsubstanz pro Liter) und ist damit als sehr gering einzustufen.

5

Tabelle 3

10

15

20

25

30

35

40

Versuch	Schmutz	Mittel	° C	g/l	Maschine	Tensid	% R
1	A1	III	60	7,4	WM	T1	44,7
2						T2	43,0
3						T3	43,2
4						T4	46,8
5						T5	45,5
6						T6	46,0
7						T7	45,0
8						T8	45,5
9						T9	46,2
V	LAS	43,5					
10	A3	I	60	7,4	WM	T10	46,0
V						LAS	45,5
11	A2	I	60	7,4	WM	T10	62,8
12						T11	61,0
13						T12	61,2
14						T13	62,0
V						LAS	59,7
15	A2	II	60	9,2	LM	T1	49,5
16						T2	49,0
17						T4	49,2
18						T10	49,3
19						T11	49,8
20						T14	48,5
V	LAS	48,7					
21	A3	III	40	3,2	LM	T10	32,0
22						T11	32,5
23						T15	32,6
V						LAS	33,5
24	A3	II	60	6,6	LM	T10	46,0
V						LAS	45,5

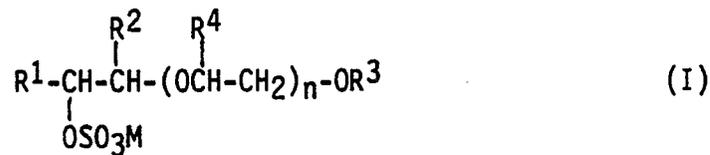
45

Ansprüche

1. Wasch- und Reinigungsmittel fester oder flüssiger Form, enthaltend

- a) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines anionischen oder kationischen Tensids,
- 50 b) 1 bis 90 Gew.-% mindestens einer Verbindung aus der Klasse der Buildersalze und Sequestrierungsmittel und
- c) Differenz bis 100 Gew.-% an sonstigen üblichen Wasch- und Reinigungsmittelbestandteilen, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) ganz oder teilweise aus einem sekundären Dialkylethersulfat der allgemeinen Formel I besteht:

55



5

in der die Symbole die folgende Bedeutung haben: M = Na, K, Mg, Ammonium oder ein organisches Ammonium-Kation, R¹ = linearer C₁₋₁₆-Alkylrest, R² = Wasserstoff oder linearer C₁₋₁₆-Alkylrest, R³ = linearer oder verzweigter C₁₋₂₂-Alkylrest mit der Maßgabe, daß die Summe der C-Atome in (R₁ + R₂) = 1 bis 18 und in (R₁ + R₂ + R₃) = 8 bis 22 beträgt, R⁴ = Wasserstoff oder CH₃ und n = Zahlen von 0 bis 15.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der Formel I die Symbole die folgende Bedeutung haben: R² = H, R³ = C₁₋₁₂-Alkyl, R⁴ = H, M = Na oder Triethanolamin und n = 1 bis 10.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 % der Komponente (a) auf Alkylbenzolsulfonate entfallen.

4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel 1 bis 25 Gew.-% an Dialkylethersulfaten der Formel I enthalten.

5. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzliche anionische Tenside aus der Klasse der Seifen, alpha-Sulfofettsäureestersalze und alpha-Sulfofettsäure-disalze in Anteilen bis zu 25 Gew.-% enthalten.

6. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische Tenside, insbesondere Ethoxylate von Fettalkoholen und/oder Oxoalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und 2 bis 15 Ethylenoxidgruppen in Mengen von 1 bis 20 Gew.-% enthalten.

7. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie weniger als 20 Gew.-% an Phosphaten, bezogen auf Pentanatriumtriphosphat, enthalten.

8. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie feinkristalline Zeolithe in Anteilen von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Substanz, enthalten.

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	DE-B-2 132 300 (ETHYL CORP.) * Anspruch 1 * ---	1
A	DE-A-2 333 974 (COLGATE-PALMOLIVE CO.) * Anspruch 1 * -----	1
		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
		C 11 D 1/29 // C 07 C 305/10
		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
		C 11 D 1/29 C 07 C 305/10
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
BERLIN	26-01-1990	KAPTEYN H G
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument
O : nichtschriftliche Offenbarung	
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument