

CH 676007 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ **CH 676007 A5**

⑥① Int. Cl.⁵: C 11 D 3/32
C 11 D 1/02
C 11 D 9/30
C 11 D 17/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 1759/88

㉗ Inhaber:
Sandoz AG, Basel

㉑ Anmeldungsdatum: 09.05.1988

③⑩ Priorität(en): 11.05.1987 DE 3715636

㉔ Patent erteilt: 30.11.1990

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.11.1990

㉚ Erfinder:
Chavannes, Jean-Pierre, St. Louis (FR)

⑤④ **Weichmacher enthaltende, flüssige Waschmittel.**

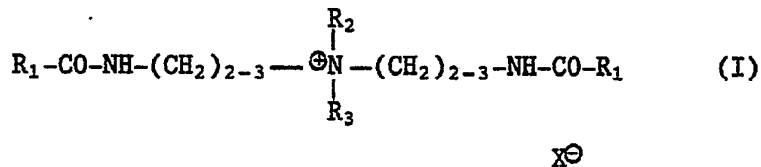
⑤⑦ Flüssige Waschmittel auf Basis von anionischen Tensiden, die einen Weichmacher, der ein acyliertes und quaterniertes Polyamin ist, enthalten, bilden stabile Zubereitungen mit ausgezeichneter Waschwirkung.

Beschreibung

Sowohl in der Haushaltwäsche als auch in der Industriegewäsche werden vermehrt flüssige Waschmittel eingesetzt. Diese enthalten meistens eine Mischung von anionischen und nichtionischen Tensiden, jedoch keine «Builder» (Gerüststoffe), so dass deren Waschwirkung bei fettigen Anschmutzungen trotz hohem Tensidanteil (ca. 40%) mässig ist. Für eine gute Waschwirkung auf proteinischen Anschmutzungen muss ausserdem ein Enzym (Protease) zugesetzt werden.

Man hat auch schon versucht, diesen flüssigen Waschmitteln Weichmacher zuzugeben, um die nachträgliche Behandlung mit Weichmacher-Lösungen bzw. -Dispersionen auszuschalten. Es zeigte sich aber, dass die üblichen Weichmacher nicht ohne weiteres mit den enthaltenen Tensiden verträglich sind und dass die Zubereitungen nicht in Form stabiler Lösungen vorliegen, sondern sich in zwei Phasen trennen, die jedes Mal vor Gebrauch aufgerührt werden müssen und keine zuverlässige Dosierung der Waschmittel erlauben. Weichmacher enthaltende, flüssige Waschmittel wurden aus diesem Grund bis jetzt ausschliesslich auf Basis von nichtionischen Tensiden, die eine ungenügende Waschwirkung haben, hergestellt.

Es wurde nun gefunden, dass stabile flüssige Waschmittel auf Basis von anionischen Tensiden mit ausgezeichneter Waschwirkung, die Weichmacher enthalten, erhalten werden, wenn Weichmacher eingesetzt werden, die acylierte und quaternierte Polyamine sind. Diese Weichmacher entsprechen insbesondere der Formel I,



worin

- R₁ einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen,
- R₂ einen C₁₋₄-Alkyl- oder Hydroxy-C₁₋₄-alkylrest, der mit 1-10 Mol Äthylenoxid veräthert sein kann,
- R₃ einen C₁₋₄-Alkyl- oder Benzylrest und
- X[⊖] ein Halogen-, Methylsulfat- oder Äthylsulfat-Anion bedeuten.

Solche flüssigen Waschmittel weisen nicht nur eine hervorragende Waschwirkung bei normalen Verschmutzungen, sondern auch ohne Enzyme eine hohe Waschwirkung auf proteinischen Anschmutzungen auf, wenn sie neben Fettsäure(n) und gegebenenfalls anderen anionischen Tensiden auch ein carboxymethyliertes bzw. carboxyäthyliertes Äthylenoxidaddukt von Fettalkoholen oder Alkylphenolen enthalten. Diese Waschmittel enthalten auf 100 Gewichtsteile

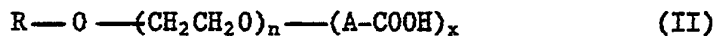
- (A) 1 bis 15 Teile des Weichmachers der Formel I,
- (B) 0 bis 25 Teile eines teilweise carboxymethylierten oder carboxyäthylierten Äthylenoxidadduktes eines Fettalkohols oder eines Alkylphenols,
- (C) 5 bis 30 Teile einer Fettsäure oder eines Fettsäuregemisches und
- (D) 2 bis 20 Teile eines weiteren anionischen Tensids.

Alle Tenside zusammen machen 20 bis 50 Gewichtsteile aus, und die flüssigen Waschmittel enthalten eine genügende Menge Alkali zur Neutralisierung der anionischen Bestandteile. Ausserdem können die Waschmittel noch übliche Bestandteile von flüssigen Waschmitteln wie nichtionische Tenside, hydrotrope Mittel, Sequestrieremittel, Puffer, Enzyme und/oder optische Aufheller enthalten.

Die verschiedenen Komponenten sind bevorzugt in einer Menge von 3 bis 10 Teilen (A), 4 bis 20 Teilen (B), 10 bis 25 Teilen (C), 5 bis 15 Teilen (D) und alle Tenside zusammen in einer Menge von 30 bis 50 Teilen enthalten.

Die Weichmacher der Formel I werden in bekannter Weise durch Umsetzung von Triaminen mit Fettsäuren bzw. deren funktionellen Derivaten und nachträglicher Alkylierung und Quaternierung mit bekannten Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Benzylderivaten hergestellt. Bevorzugte Produkte enthalten mindestens einen Hydroxyalkyl-, insbesondere einen Hydroxyäthylrest, der noch durch weitere Äthylenoxid-anlagerung (bevorzugt 1-5 Mol) veräthert sein kann, und mindestens einen ungesättigten Fettsäurerest, z.B. der Ölsäure. Bevorzugt werden für beide Reste R₁-CO- die gleichen Fettsäuren bzw. Fettsäuregemische, insbesondere eine Mischung aus 85% Ölsäure und 15% Stearinsäure, eingesetzt.

Die carboxymethylierten bzw. carboxyäthylierten Äthylenoxidaddukte von Fettalkoholen oder Alkylphenolen entsprechen der Formel II,



worin

R für den Rest eines Fettalkohols mit 8–22 C-Atomen oder eines Alkylphenols mit 10–24 C-Atomen,
 A für eine Methylene- oder Äthylengruppe,
 n für eine Zahl von 1 bis 20 und
 x für einen durchschnittlichen Wert von 0,1 bis 1 stehen.

5 Diese Verbindungen sind bekannt bzw. können nach allgemein bekannten Methoden hergestellt werden. Als bevorzugte Verbindung wird ein Produkt eingesetzt, das durch Umsetzung eines synthetischen Laurylalkohols (C₁₂₋₁₅) mit 4–5 Mol Äthylenoxid und 0,8 Mol Chloressigsäure hergestellt wird. Diese Produkte fallen normalerweise in neutralisierter Form, d.h. als Alkalisalze, insbesondere als Natriumsalze an und werden bevorzugt in dieser Form eingesetzt.

10 Unter Fettsäuren sind gesättigte und ungesättigte C₅₋₂₂-, vorzugsweise C₁₂₋₁₈-Carbonsäuren, zu verstehen. Diese Fettsäuren wie z.B. Cocosfettsäure oder Ölsäure werden als solche eingesetzt, aber durch Zusatz von Alkali wie Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Triäthanolamin neutralisiert.

Als weitere anionische Tenside kommen die allgemein bekannten, wie z.B.
 – Sulfate und Sulfonate von Fettsäuren, Fettsäureestern und Fettsäureamiden,
 15 – lineare oder verzweigte Alkyl(C₅₋₁₈)-sulfate und -sulfonate,
 – Sulfate äthoxylierter Produkte, so vor allem Sulfate der gegebenenfalls vorhandenen nichtionischen Tenside,
 – Polycarbonsäureestersulfonate,
 20 – Alkyl(C₅₋₁₈)benzolsulfonate und Alkyl(C₁₋₄)- oder Dialkyl (C₁₋₄)-naphthalinsulfonate in Frage. Als Säuren eingesetzt, werden sie durch Zusatz von Alkali neutralisiert.

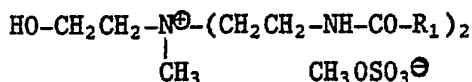
Als nichtionogene Tenside kommen Propylenoxid/Äthylenoxidblockpolymere (Pluronic) und Additionsprodukte von Äthylenoxid, und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, Fettamine, Fettsäuren, Fettsäurealkanolamide und Alkylphenole in Frage. Solche Produkte sind bekannt und im Handel erhältlich.

25 Als hydrotrope Verbindungen kommen z.B. Harnstoff, Dicyandiamid und Derivate, Alkohole, wasserlösliche Glykole, Glykoläther, Glykolester, C₁₋₄-alkylsubstituierte Benzolsulfonate in Frage, vorausgesetzt, dass diese Verbindungen in destilliertem Wasser bis zur Kochtemperatur keinen Trübungspunkt aufweisen, bzw. wasserlöslich bleiben. Sie dienen zur Vermeidung einer Phasentrennung, d.h. zur Stabilisierung der Flüssigform.

30 Als Sequestrieremittel werden Zitronensäure, Nitrilotriessigsäure und sonstige komplexierende Verbindungen eingesetzt. Puffer werden hinzugefügt, um den pH der Waschflotte im neutralen oder alkalischen Bereich zu stabilisieren. Als solche können Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat oder Natriumsilikat verwendet werden.

35 Durch Abstimmung dieser verschiedenen Zusätze und durch die fakultative Verwendung von üblichen Enzymen (Proteasen, Amylasen) und optischen Aufhellern kann die Waschwirkung der flüssigen Waschmittel je nach gewünschtem Anwendungsbereich optimal gestaltet werden. Diese flüssigen Waschmittel können vor allem in der Haushaltwäsche anstelle der bekannten phosphathaltigen oder phosphatfreien Waschmittel eingesetzt werden. Die flüssigen Waschmittel weisen nicht nur eine gute Waschwirkung auf, sondern ergeben auf Baumwolle auch einen weichen Griff. Durch eine ausgewogene
 40 Abstimmung der Komponenten können stabile Lösungen hergestellt werden, die sich nicht in Phasen auf trennen. Eventuell anwesende optische Aufheller werden nicht gelöscht, so dass die Wäsche nach Benutzung des Waschmittels einen üblichen Weissgrad aufweist.

In den nachfolgenden Beispielen 1–7 (Tabelle) werden das carboxymethylierte Äthylenoxidaddukt der Formel R–O–(CH₂CH₂O)_{4,5}–(CH₂–COONa)_{0,8}, worin R für C₁₂₋₁₅Alkyl steht, als 67%ige Paste und
 45 30%ige Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 7,5 eingesetzt. Der Weichmacher entspricht der Formel



50 R₁ = 85% Ölsäure-, 15% Stearinsäure-Rest.

Die verschiedenen Bestandteile werden in Wasser bei Raumtemperatur gemischt und gerührt, bis eine homogene Lösung erhalten wird.

55

60

65

Tabelle

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7
5 Wasser entionisiert	12.5	16	13.5	14.0	27.8	34.5	33.5
carboxymethyliertes Addukt	10	10	–	10.0	10.0	8.0	5.0
Cocosfettsäure	20	15	15	20.0	15.0	10.0	6.0
Ölsäure	5	5	5	5.0	5.0	–	4.0
10 Dodecylbenzolsulfonsäure	7	8	11	7.0	8.0	6.0	6.0
Lauryläthersulfat	–	3.5	3.5	–	3.5	3.0	3.0
Laurylalkoholpolyäthylen-(7)äther (Sandoxylat A 25-7)	–	–	7.5	–	–	–	3.0
15 Triäthanolamin	10	10	10	5.0	–	–	–
Diäthanolamin	–	–	–	–	10.7	14.0	14.0
Natronlauge	15	12.5	14.5	18.5	–	–	–
Isopropanol	12	12	12	12.0	12.0	8.0	8.0
20 Äthylenglykol	–	–	–	–	–	8.0	8.0
optischer Aufheller	1	1	1	1.0	1.0	0.5	0.5
Zitronensäure	2.5	–	–	2.5	–	3.0	3.0
25 Weichmacher	5	7	7	5.0	7.0	5.0	6.0

Anwendungsbeispiel

Die Waschmittel der Beispiele 1–7 werden auf Baumwollteststreifen geprüft, die ohne optische Aufheller gebleicht wurden. Diese Teststreifen werden zusammen mit 2 kg Polyester als Ballast in eine Schult-hess Super 45 (Warenzeichen)-Waschmaschine gegeben und dem Waschprogramm 4 unterworfen. Die Waschbedingungen sind:

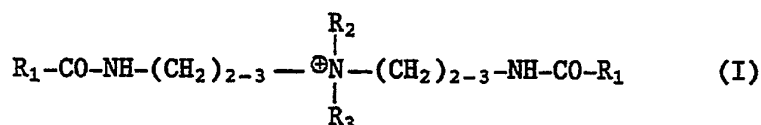
Zylinderinhalt	43 l
Wassermenge	17 l (Wasserhärte 18°dH)
Waschmittelmenge	8 g/l
Waschtemperatur	60°C
Aufheizperiode	ca. 11 Minuten
Waschzeit	ca. 15 Minuten
pH der Waschlote	7

Nach der Wäsche wird der Weissheitsgrad mit einem Spectrophotometer (Datacolor 70–80) gemessen und nach CIE-Methode (CIE publication no. 15.2) ausgedruckt.

Patentsprüche

1. Flüssige Waschmittel auf Basis von anionischen Tensiden, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Weichmachern, die acylierte und quaternierte Polyamine sind.

2. Flüssige Waschmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Weichmacher der Formel I entspricht,


 x^{\ominus}

worin

R₁ einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen,
 R₂ einen C₁₋₄-Alkyl- oder Hydroxy-C₁₋₄-alkylrest, der mit 1–10 Mol Äthylenoxid veräthert sein kann,
 R₃ einen C₁₋₄-Alkyl- oder Benzylrest und

5 X[⊖] ein Halogen-, Methylsulfat- oder Äthylsulfat-Anion bedeutet.

3. Flüssige Waschmittel gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie auf 100 Gewichtsteile

(A) 1 bis 15 Teile des Weichmachers der Formel I,

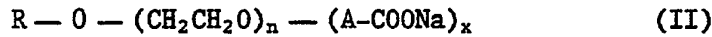
(B) 0 bis 25 Teile eines teilweise carboxymethylierten oder carboxyäthylierten Äthylenoxidadduktes eines
 Fettalkohols oder eines Alkylphenols,

10 (C) 5 bis 30 Teile einer Fettsäure oder eines Fettsäuregemisches und

(D) 2 bis 20 Teile eines weiteren anionischen Tensids enthalten.

4. Flüssige Waschmittel gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie ausserdem ein weite-
 res nichtionisches Tensid, ein hydrotropes Mittel, ein Sequestriermittel, einen Puffer, ein Enzym
 und/oder einen optischen Aufheller enthalten.

15 5. Flüssige Waschmittel gemäss Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass das carboxyme-
 thylierte bzw. carboxyäthylierte Äthylenoxidaddukt der Formel II entspricht,



20

worin

R für den Rest eines Fettalkohols mit 8–22 C-Atomen oder eines Alkylphenols mit 10–24 C-Atomen,

A für eine Methylene- oder Äthylengruppe,

n für eine Zahl von 1 bis 20 und

25 x für einen durchschnittlichen Wert von 0,1 bis 1 stehen.

6. Flüssige Waschmittel gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie 20
 bis 50 Gewichtsprozent Tensid und eine genügende Menge Alkali zur Neutralisierung in wässriger Lö-
 sung enthalten.

30

35

40

45

50

55

60

65