



**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT**  
 BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① **CH 674 358 A5**

⑱

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

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>: **C 07 C** 43/11  
**C 08 G** 65/28  
**C 11 D** 1/722  
**C 11 D** 3/60

// (C 11 D 3/60, 3:02, 3:16)

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

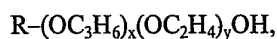
<p>⑰ Gesuchsnummer: 3266/87</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 25.08.1987</p> <p>⑳ Priorität(en): 28.08.1986 US 901339</p> <p>㉔ Patent erteilt: 31.05.1990</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 31.05.1990</p>	<p>⑦③ Inhaber:                  Colgate-Palmolive Company, New York/NY (US)</p> <p>⑦② Erfinder:                  Ouhadi, Trazollah, Liège (BE)                  Dehan, Louis, Seraing (BE)                  Laitem, Leopold, Orp-Le-Grand (BE)</p> <p>⑦④ Vertreter:                  E. Blum &amp; Co., Zürich</p>
--	--

⑤④ **In hohem Masse bioabbaubare nichtionische Tenside und diese enthaltende Waschmittel.**

⑤⑦ Es wird eine flüssige Vollwaschmittelzusammensetzung beschrieben, die eine Suspension von Buildersalz in flüssigem nichtionischen Tensid enthält. Zur Verbesserung der Bioabbaubarkeit des Waschmittels enthält die Zusammensetzung als flüssiges nichtionisches Tensid einen propoxlierten ethoxylierten fetten Alkylalkohol, in welchem die Propylenoxidgruppen der Alkylgruppe und die Ethylenoxidgruppen der Hydroxygruppe benachbart sind.

## PATENTANSPRÜCHE

## 1. Verbindungen der Formel



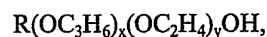
worin R eine aliphatische C<sub>8</sub>- bis C<sub>26</sub>-Gruppe bedeutet, der Wert von x + y gleich 20 bis 100% der Zahl der Kohlenstoffatome der R-Gruppe ist, und worin x mindestens 1 und y mindestens 1 bedeuten.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R C<sub>9</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl bedeutet, und dass x mindestens 2 und y mindestens 2 bedeuten.

3. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R C<sub>9</sub>- bis C<sub>11</sub>-Alkyl darstellt und x mindestens 3 und y mindestens 3 bedeuten.

4. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R C<sub>12</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alkyl ist und x mindestens 3 und y mindestens 3 bedeuten.

5. Vollwaschmittel, gekennzeichnet durch den Gehalt an einem in hohem Mass bioabbaubaren nichtionischen Tensid der Formel



worin R eine aliphatische C<sub>8</sub>- bis C<sub>26</sub>-Gruppe bedeutet, x 2 bis 15 ist und y 2 bis 15 ist, und der Wert von x + y gleich 20 bis 100% der Zahl der C-Atome der R-Gruppe ist.

6. Waschmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Glied der Gruppe aus organischem Buildersalz und anorganischem Buildersalz enthält.

7. Waschmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein Glied der Gruppe aus – nichtionischem Tensid mit endständiger Säuregruppe als gelierungsverhinderndem Agens,  
– Alkylenglykolmonoalkylether und  
– Alkanolphosphorsäureester als stabilisierendem Agens enthält.

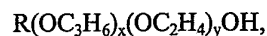
8. Waschmittel nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem oder mehreren Zusatzstoffen der Gruppe aus Bleichmittel, Bleichmittelaktivator, optischem Aufheller, Enzymen und Parfüm.

9. Waschmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass R für C<sub>9</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl steht, x mindestens 2 und y mindestens 2 sind und x + y = 4 bis 16.

10. Waschmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass R C<sub>9</sub>- bis C<sub>11</sub>-Alkyl bedeutet, x für mindestens 2 und y für mindestens 2 stehen und x + y = 5 bis 10.

11. Waschmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass R C<sub>12</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alkyl bedeutet, x mindestens 2 und y mindestens 2 bedeuten und x + y = 5 bis 15.

12. Waschmittel nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch den Gehalt an einem nichtionischen Tensid der Formel



worin R C<sub>9</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl bedeutet, x für 2 bis 8 und y für 2 bis 8 stehen, in einer Menge von etwa 20 bis 50%,

– einem Buildersalz in einer Menge von etwa 10 bis 40%,  
– einem Tensid mit endständiger Säuregruppe in einer Menge von etwa 5 bis 25%,  
– einem Alkylenglykolmonoalkylether in einer Menge von etwa 5 bis 15%, und  
– einem Alkanolphosphorsäureester in einer Menge von etwa 0,1 bis 1,0%.

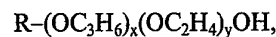
13. Waschmittel nach Anspruch 12, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Alkaliperboratbleichmittel in einer Menge von etwa 5 bis 30%, Tetraacetylenhendiämin (TA-

2

ED) Bleichmittelaktivator in einer Menge von etwa 3 bis 20%, und gegebenenfalls einem oder mehreren Zusatzstoffen der Gruppe aus verkrustungsverhinderndem Agens, wieder- ausfällungsverhinderndem Agens, sequestrierendem Agens für das Bleichen, optischen Aufhellern, Enzymen und Parfüm.

14. Waschmittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es nicht wässrig ist, dass das Tensid flüssig ist und dass das Buildersalz Natriumtripolyphosphat enthält.

15. Waschmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es nicht wässrig ist, und dass es  
– in hohem Mass bioabbaubares flüssiges nichtionisches Tensid der Formel



worin R C<sub>9</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl bedeutet, x + y = 4 bis 16, x mindestens 2 und y mindestens 2 sind, in einer Menge von 20 bis 50%,

20 – Tensid mit endständiger Säuregruppe in einer Menge von etwa 5 bis 25%,

– Natriumtripolyphosphat als Buildersalz in einer Menge von etwa 10 bis 40%,

– Alkylenglykolmonoalkylether in einer Menge von etwa 5 bis 15%,

– Alkanolester von Phosphorsäure in einer Menge von etwa 0,1 bis 1%,

– Natriumperboratmonohydrat als Bleichmittel in einer Menge von etwa 8 bis 15%, und

30 – Tetraacetylenhendiämin (TAED) als Bleichmittelaktivator in einer Menge von etwa 4 bis 8% enthält.

16. Waschmittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es bei hohen und niedrigen Temperaturen giessbar ist, beim Lagern beständig ist und beim Vermischen mit kaltem Wasser nicht geliert.

17. Waschmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid zu mindestens 80% bioabbaubar ist.

40

## BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft nicht wässrige flüssige Textilbehandlungsmittel. Insbesondere betrifft die Erfindung nicht wässrige flüssige wäschereinigende Zusammensetzungen, die

45 eine Suspension von Buildersalz in nichtionischen Tensiden enthalten, welche gegen Phasentrennung und Gelieren beständig sind und sich leicht giessen lassen. Diese Zusammensetzungen können zum Reinigen verschmutzter Textilien verwendet werden. Vor allem betrifft die Erfindung Waschmittel mit in hohem Mass bioabbaubaren nichtionischen Tensiden.

Flüssige nicht-wässrige Vollwaschmittel zum Reinigen von Wäsche sind hinreichend bekannt. Zusammensetzungen dieser Art können beispielsweise ein flüssiges nichtionisches Tensid enthalten, in dem Teilchen eines Builders dispergiert sind, wie z.B. in den US-PSen 4 316 812, 3 630 929 und 4 264 466 sowie in den GB-PSen 1 205 711, 1 270 040 und 1 600 981 gezeigt ist.

Die relevanten Anmeldungen der Anmelderin sind: US-SN 687 815, 597 793, 597 948, 767 570 und 762 163. Diese Anmeldungen befassen sich mit flüssigen nicht wässrigen nichtionischen Waschmittelzusammensetzungen. Die Waschkraft der synthetischen nichtionischen Tenside in Wäsche- waschmitteln kann durch Zugabe von Buildern erhöht werden.

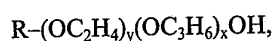
Flüssige Reinigungsmittel sind im Gebrauch häufig angenehmer als trockene, pulver- oder teilchenförmige Produkte, weshalb sie an Gunst bei den Verbrauchern stark gewonnen

haben. Sie lassen sich leicht abmessen, lösen sich schnell in Wasser, können ohne weiteres in konzentrierten Lösungen oder Dispersionen auf verschmutzte Teile auf zu waschende Krügen aufgebracht werden und stauben nicht, und im allgemeinen nehmen sie weniger Lagerraum in Anspruch. Darüber hinaus können in die Formulierungen der flüssigen Waschmittel Materialien eingebaut werden, welche Trockenverfahren nicht ohne Zersetzung überstehen könnten, die aber häufig bei der Herstellung teilchenförmiger Waschmittelprodukte erwünscht sind. Obgleich sie zahlreiche Vorteile gegenüber einheitlichen (unitary) oder teilchenförmigen festen Produkten aufweisen, sind auch flüssigen Reinigungsmitteln häufig gewisse Nachteile eigen, die man überwinden muss, wenn man Waschmittel herstellen will, die im Handel angenommen werden. So haben diese Produkte einen geringen Grad an Bioabbaubarkeit, separieren sich oder setzen sich beim Lagern ab, haben eine hohe Giesspunkttemperatur und schäumen bei Anwendung übermässig, während andere sich beim Kühlen trennen und nicht mehr ohne weiteres re-dispergiert werden. In manchen Fällen ändert sich die Produktviskosität, und das Produkt wird entweder zu dick zum Giessen oder so dünn, dass es wässrig erscheint. Einige klare Produkte werden trüb, andere gelieren beim Stehen.

Die üblicherweise hergestellten und im Handel erhältlichen nichtionischen Tenside für Waschmittel enthalten im allgemeinen nur Polyethoxygruppen, wenngleich einige der üblicherweise angewandten nichtionischen Tenside sowohl Polyethoxy- als auch Polypropoxygruppen aufweisen. Die Propoxygruppen sind jedoch gewöhnlich nur in geringeren Mengen vorhanden. Die Ethoxy- und Propoxygruppen sind im allgemeinen statistisch in der mit dem Fettalkohol verknüpften Ethoxypropoxykette verteilt, wobei die Ethoxygruppe im allgemeinen mit der Alkylgruppe des Fettalkohols verbunden ist.

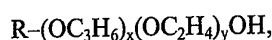
Die Bioabbaubarkeit der üblicherweise angewandten nichtionischen Tenside variiert weitgehend in Abhängigkeit von der Anwesenheit der Propoxygruppe und der Stellung oder Lokalisierung derselben und der Lokalisierung und Verteilung der Propoxy- und Ethoxygruppenbestandteile der Kette in der Polyalkoxykette.

Es wurde nun gefunden, beispielsweise, dass ein niedriges Tensid der Formel



das heisst ein solches, bei dem die Polyethoxygruppe mit der Alkylgruppe des Fettalkohols verknüpft und die Polypropoxygruppe mit der Hydroxygruppe verbunden ist, nur höchstens (only a out) zu 20% oder weniger bioabbaubar ist.

Andererseits wurde überraschenderweise gefunden, dass bei einem nichtionischen Tensid der Formel



das heisst, wenn die Polypropoxygruppe mit der Alkylgruppe des Fettalkohols verknüpft und die Polyethoxygruppe mit der Hydroxygruppe verbunden ist, die Bioabbaubarkeit des Tensids mindestens 60% und gewöhnlich mindestens 80% beträgt. Einige spezielle nichtionische Tenside der Erfindung haben eine Bioabbaubarkeit von 90 bis 100% gezeigt.

Die Bioabbaubarkeit der nichtionischen Tenside der Erfindung wird mit der OECD-Prüfungsmethode geprüft.

Ausser den Problemen der schlechten Bioabbaubarkeit, Absetzen oder Phasentrennung haben die nicht wässrigen flüssigen Wäschewaschmittel auf Basis von nichtionischen Tensiden den Nachteil, dass die Niotenside zum Gelieren neigen, wenn man sie kaltem Wasser zugibt. Dies ist ein besonders schwerwiegendes Problem bei der üblichen Anwen-

dung in europäischen Haushaltswaschmaschinen, bei denen der Verbraucher das Waschmittel in ein Abgabefach (z.B. eine Verteilerschublade) der Maschine gibt. Beim Betrieb der Maschine wird das Waschmittel in dem Fach einem Strom kalten Wassers ausgesetzt, um in die Hauptwaschlösung gespült zu werden. Insbesondere während der Wintermonate, wenn das in den Verteiler gegebene Waschmittel und das Wasser besonders kalt sind, steigt die Viskosität des Waschmittels merkbar an und es bildet sich ein Gel. Das hat zur Folge, dass ein Teil des Waschmittels beim Betrieb der Maschine nicht vollständig aus dem Verteilerfach ausgespült wird und sich bei wiederholten Waschgängen eine Waschmittelablagerung aufbaut, was unter Umständen das Ausspülen desselben mit heissem Wasser notwendig macht.

Das Gelierphänomen kann auch immer dann ein Problem sein, wenn man mit kaltem Wasser waschen möchte, was für gewisse synthetische und empfindliche Stoffe empfohlen wird oder für solche, die in warmem oder heissem Wasser schrumpfen können.

Die Tendenz der konzentrierten Waschmittelzusammensetzungen, beim Lagern zu gelieren wird dadurch verstärkt, dass man sie in nicht erwärmten Lagerräumen lagert oder sie in den Wintermonaten in nicht geheizten Transporträumen verschifft.

Teillösungen des Gelproblems in wässrigen, im wesentlichen builderfreien Zusammensetzungen wurden bereits vorgeschlagen, wobei man beispielsweise das flüssige Niotensid mit gewissen viskositätssteuernden und gelierungsverhindernden Lösungsmitteln verdünnt, beispielsweise mit niederen Alkanolen, wie Ethylalkohol (US-PS 3 953 380), Alkaliformiaten und -adipaten (US-PS 4 368 147), Hexylenglykol, Polyethylenglykol etc. sowie durch Modifizierung und Optimierung der nichtionischen Struktur. Als besonders erfolgreiches Beispiel für die Modifizierung der nichtionischen Tenside wird die Acidifizierung des die endständige Hydroxylgruppe tragenden Teils des nichtionischen Moleküls erwähnt. Die Vorteile der Einführung einer Carbonsäure am Ende des Niotensids umfassen die Gelierungsverhinderung beim Verdünnen, Senkung des Giesspunkts des nichtionischen Tensids und Bildung eines anionischen Tensids beim Neutralisieren im Waschmedium. Die Optimierung der nichtionischen Struktur hat sich auf die Kettenlänge des hydrophob-lipophilen Teils sowie auf die Anbindung (make-up) der Alkylloxid (z.B. Ethylenoxid)-Einheiten des hydrophilen Teils konzentriert. Beispielsweise wurde gefunden, dass ein mit 8 Molen Ethylenoxid ethoxylierter  $C_{13}$ -Fettalkohol nur eine begrenzte Neigung zur Gelbildung besitzt.

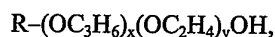
Trotzdem besteht ein Bedarf nach Verbesserungen der Bioabbaubarkeit, Stabilität und Gelierungsverhinderung bei den nicht wässrigen flüssigen Textilbehandlungsmitteln.

Gemäss Erfindung wird somit eine konzentrierte, stark bioabbaubare nicht wässrige flüssige Waschmittelzusammensetzung zur Verfügung gestellt, indem als Haupttensid ein propoxyliertes Fettalkoholethoxylat verwendet wird, in welchem die Propylenoxidgruppen der Alkylgruppe benachbart und die Ethylenoxidgruppen der Hydroxygruppe benachbart sind.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass wenn die Propylenoxidgruppen an die Alkylgruppe R angrenzen und die Ethylenoxidgruppen sich am Ende des Moleküls neben der OH-Gruppe befinden, das nichtionische Tensid in hohem Masse bioabbaubar ist, d.h. dass mehr als 80% bioabbaubar sind. Andererseits wurde gefunden, dass wenn die Ethylenoxidgruppen an die Alkylgruppe R angrenzen und die Propylenoxidgruppen am Ende des Moleküls neben der OH-Gruppe sind, das nichtionische Tensid einen geringen Grad an Bioabbaubarkeit besitzt, d.h. zu weniger als 20%

bioabbaubar ist. Die Erfindung ist durch die Merkmale in den unabhängigen Ansprüchen charakterisiert.

Die in hohem Mass bioabbaubaren nichtionischen Tenside der Erfindung, nämlich die propoxylierten ethoxylierten Fettalkohole, besitzen die allgemeine Formel



worin R ein C<sub>8</sub>- bis C<sub>26</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>9</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl darstellt, x + y = 20 bis 100%, vorzugsweise 40 bis 80% der Zahl der Kohlenstoffatome des Alkyls ausmacht, x mindestens 1, vorzugsweise mindestens 2 ist und y mindestens 1, vorzugsweise mindestens 2 bedeutet.

Die nichtionischen Propoxylatethoxylatfettalkoholtenside der Erfindung sind zu mindestens 60%, vorzugsweise mindestens 80% bioabbaubar. Die nichtionischen propoxylierten ethoxylierten Fettalkoholtenside der Erfindung können als die einzigen Waschmitteltenside oder in Mischungen mit allgemein im Handel befindlichen nichtionischen Tensiden verwendet werden. Es ist bevorzugt, dass das nichtionische propoxylierte ethoxylierte Fettalkoholtensid mindestens 50%, besonders bevorzugt mindestens 70% der in der Waschmittelzusammensetzung angewandten nichtionischen Tenside ausmacht.

Um die Viskositätseigenschaften der Zusammensetzung zu verbessern, kann ein nichtionisches Tensid mit endständiger Säuregruppe zugegeben werden. Zur weiteren Verbesserung der Viskositätseigenschaften sowie der Lagereigenschaften der Zusammensetzung können viskositätsverbessernde und gelierungsverhindernde Verbindungen wie Alkylenglykolmonoalkylether und absetzungsverhindernde Verbindungen wie Phosphorsäureester und Aluminiumstearat zugegeben werden. Gemäss einer bevorzugten Ausbildungsform der Erfindung enthält die Waschmittelzusammensetzung ein nichtionisches Tensid mit endständiger Säuregruppe und/oder einen Alkylenglykolmonoalkylether, sowie eine absetzungsverhindernde Substanz.

Sterilisierende oder bleichende Substanzen und Aktivator für dieselbe können zur Verbesserung der bleichenden und reinigenden Eigenschaften der Zusammensetzung zugegeben werden.

Gemäss einer Ausbildungsform der Erfindung werden die Builderbestandteile der Zusammensetzung auf eine Teilchengrösse unter 100 Mikrometer, vorzugsweise unter 10 Mikrometer vermahlen, um die Stabilität der Suspension der Builderbestandteile in dem flüssigen Tensid bzw. Waschmittel zu verbessern.

Ausserdem können der Zusammensetzung weitere Bestandteile zugegeben werden wie inkrustationsverhindernde Substanzen, schaumverhindernde Substanzen, optische Aufheller, Enzyme, wiederausfällungsverhindernde Substanzen, Parfum und Farbstoffe.

Die zur Zeit hergestellten Haushaltswaschmaschinen arbeiten im allgemeinen bei Waschttemperaturen bis zu 100 °C. Während der Wasch- und Spülgänge werden bis zu 70 Liter Wasser verbraucht.

Normalerweise werden etwa 175 g pulverförmiges Waschmittel je Wäsche verbraucht.

Erfindungsgemäss wird ein flüssiges Vollwaschmittel für Textilien verfügbar gemacht, das ein hochgradig bioabbaubares nichtionisches Tensid enthält, das aus einem propoxylierten ethoxylierten Fettalkylalkohol besteht, in welchem die Propylenoxidgruppen mit dem Alkyl, die Ethylenoxidgruppen an einem Ende mit der endständigen Propylenoxidgruppe und am anderen Ende mit der Hydroxygruppe verbunden sind.

Gemäss einem Aspekt der Erfindung wird daher ein flüssiges Voll- oder Grobwaschmittel für Wäsche geschaffen, das eine Suspension eines Buildersalzes in dem flüssigen nichtionischen Tensid aufweist.

Gemäss einem anderen Aspekt macht die Erfindung eine flüssige Vollwaschmittelzusammensetzung verfügbar, in welcher das nichtionische Tensid in hohem Mass bioabbaubar ist, wobei die Zusammensetzung beständig ist, beim Lagern nicht absetzt und beim Lagern und Verbrauch nicht geliert. Die flüssigen Zusammensetzungen der Erfindung sind leicht giessbar, leicht abmessbar und lassen sich leicht in die Waschmaschine geben.

Gemäss einem weiteren Aspekt schafft die Erfindung ein Verfahren zum Abgeben einer in hohem Mass bioabbaubaren flüssigen nichtionischen wäschereinigenden Zusammensetzung in kaltes und/oder mit kaltem Wasser, ohne dass es zur Gelbildung kommt. Insbesondere wird ein Verfahren zum Füllen eines Behälters mit einem flüssigen nicht wässrigen Wäschewaschmittel geschaffen, wobei das Waschmittel, zumindest vorwiegend, aus einem in hohem Mass bioabbaubaren flüssigen nichtionischen Tensid der Erfindung besteht, sowie zum Verteilen der Zusammensetzung aus dem Behälter in ein wässriges Waschmedium, wobei die Verteilung dadurch erfolgt, dass man einen Strom nicht erwärmten Wassers derart auf die Zusammensetzung richtet, dass diese durch den Wasserstrom in das Waschbad getragen wird.

Die flüssigen Textilvollwaschmittel der Erfindung besitzen vorteilhafterweise eine wesentlich verbesserte Bioabbaubarkeit, da sie als wesentlichen Hauptbestandteil der Zusammensetzungen einen propoxylierten ethoxylierten Fettalkohol enthalten, in welchem die Propylenoxidgruppen mit dem Alkyl und die Ethylenoxidgruppen mit der Hydroxygruppe verbunden sind.

Die Zusammensetzungen der Erfindung haben die Vorteile, dass sie eine niedere Giesstemperatur besitzen, bei Kontakt mit Wasser nicht gelieren, nicht schäumen und über eine gute Reinigungskraft verfügen.

Die nichtionischen propoxylierten ethoxylierten Fettalkoholtenside der Erfindung besitzen ein grosses Mass an Bioabbaubarkeit, d.h. sie sind zu mehr als 80% bioabbaubar, schäumen wenig bei Anwendung, haben einen niederen Giesspunkt, z.B. von -20 °C, und gelieren nicht bei Kontakt mit Wasser von 5 °C. Die nichtionischen Tenside der Erfindung verfügen auch über gute Reinigungskraft.

Die konzentrierten nicht wässrigen, flüssigen nichtionischen Tensid enthaltenden Textilwaschmittelzusammensetzungen der Erfindung besitzen die weiteren Vorteile, dass sie beständig sind, beim Lagern nicht absetzen und nicht gelieren. Die flüssigen Zusammensetzungen sind leicht giessbar, leicht abmessbar und leicht in die Waschmaschinen zu geben.

Es ist eine Aufgabe der Erfindung, ein in hohem Mass bioabbaubares nichtionisches propoxyliertes ethoxyliertes Fettalkoholtensid zu schaffen, in welchem die Propylenoxidgruppen mit der Alkylgruppe und die Ethylenoxidgruppe mit der Hydroxygruppe verbunden sind.

Es ist eine andere Aufgabe der Erfindung, flüssige Textilbehandlungsmittel verfügbar zu machen, welche Suspensionen von Buildersalz in dem propoxylierten ethoxylierten Fettalkoholtensid sind, die beim Lagern stabil, leicht giessbar und in kaltem, warmem oder heissem Wasser dispergierbar sind.

Eine andere Aufgabe der Erfindung besteht darin, builderhaltige nicht wässrige flüssige Textilgrobwaschmittel mit nichtionischem Tensid vorzuschlagen, welche die nichtionischen propoxylierten ethoxylierten Fettalkoholtenside als hauptsächlich nichtionisches Tensid enthalten, bei allen Temperaturen giessbar sind und wiederholt von dem Vertei-

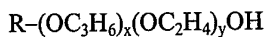
lerfach europäischer Waschautomaten abgegeben werden können, ohne dass dieses verschmutzt oder verstopft, auch nicht während der Wintermonate.

Eine andere Aufgabe der Erfindung ist es, schaumarme, nicht gelierende, beständige, nicht wässrige, builderhaltige flüssige nichtionische Vollwaschmittelzusammensetzungen verfügbar zu machen, die als das Haupttensid die propoxylierten ethoxylierten Fettalkoholtenside der Erfindung enthalten.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, nicht gelierende, beständige Suspensionen von builderhaltigen nicht wässrigen, flüssigen Niotensid aufweisenden Vollwaschmittelzusammensetzungen verfügbar zu machen, die eine ausreichende Menge an Phosphorsäurealkanolester und/oder Aluminiumfettsäuresalz als absetzungsverhindernde Substanz enthalten, um die Stabilität der Zusammensetzung zu erhöhen, z.B. das Absetzen der Builderteilchen zu verhindern etc., wobei vorzugsweise die plastische Viskosität der Zusammensetzung verringert, zumindest nicht erhöht wird.

Diese und andere aus der Beschreibung bevorzugter Ausbildungsweisen hervorgehenden Aufgaben werden durch Herstellung einer Waschmittelzusammensetzung gelöst, indem zu dem nicht wässrigen flüssigen nichtionischen Tensid der Erfindung eine wirksame Menge Buildersalz und anorganische oder organische Additive zur Textilbehandlung gegeben werden wie beispielsweise viskositätsverbessernde und gelverhindernde Substanzen, absetzungsverhindernde Substanzen, Verkrustung verhindernde Substanzen, Bleichmittel, Bleichmittelaktivatoren, schaumverhindernde Substanzen, optische Aufheller, Enzyme, die Wiederausfällung verhindernde Substanzen, Parfum und Farbstoffe.

Die in hohem Mass bioabbaubaren nichtionischen Tenside der Erfindung, die propoxylierten ethoxylierten Fettalkohole, haben die allgemeine Formel



worin R C<sub>8</sub>- bis C<sub>26</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>9</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl und besonders bevorzugt C<sub>9</sub>- bis C<sub>11</sub>- und C<sub>12</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alkyl darstellt. Der Wert der ganzen Zahlen x + y ist gleich 20 bis 100, vorzugsweise 40 bis 80 und besonders bevorzugt 45 bis 60% der Zahl der Kohlenstoffatome des R-Alkyls. Der Wert von x ist mindestens 1, vorzugsweise mindestens 2 und besonders bevorzugt ist x 3 oder mehr. Der Wert von y ist mindestens 1.

Die nichtionischen propoxylierten ethoxylierten Fettalkoholtenside der Erfindung sind mindestens zu 60%, vorzugsweise mindestens zu 80% und besonders bevorzugt mindestens zu 90% bioabbaubar.

Hergestellt werden die bioabbaubaren nichtionischen Tenside der Erfindung durch (1) Kondensation eines aliphatischen Fettalkohols mit Propylenoxid oder Polypropylen-glykol und (2) anschließende weitere Reaktion des ersterhaltenen Kondensationsprodukts mit Ethylenoxid oder Polyethylenglykol.

Der fette Alkylalkohol reagiert mit dem Propylenoxid oder Polypropylen-glykol unter Anbindung einer linearen Propylenoxidpolymerenkette von niederem Molekulargewicht, wobei z.B. x 2 bis 15, vorzugsweise 2 bis 8 und besonders bevorzugt 3 bis 6 ist. Die Anknüpfung der Propylenoxidkette an die Alkylgruppe erfolgt normalerweise an einem primären oder sekundären Kohlenstoffatom des Fettalkohols. Das Kondensationsprodukt aus Fettalkohol und Propylenoxid wird dann mit Ethylenoxid oder Polyethylenglykol umgesetzt, um die erwünschte Zahl an Ethylenoxidgruppen zu addieren. Die Ethylenoxidgruppen verbinden sich normalerweise mit der endständigen Propylenoxidgruppe, und werden unter Bildung einer Ethylenoxidpolymeren-

kette mit niederem Molekulargewicht, wobei z.B. y 2 bis 15, vorzugsweise 2 bis 8 und besonders bevorzugt 3 bis 6 ist an-kondensiert, an deren Ende die Hydroxygruppe ist.

Indem man separate Kondensationsreaktionen mit Propylenoxid und Ethylenoxid durchführt, bindet sich ein lineares Propylenoxidpolymeres mit niederem Molekulargewicht an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom des Fettalkohols, und ein lineares Ethylenoxidpolymeres mit niederem Molekulargewicht bindet sich an das endständige Propylenoxidmolekül. Das Ende der Ethylenoxidpolymerenkette trägt eine Hydroxygruppe.

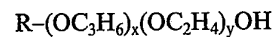
Die in hohem Mass bioabbaubaren nichtionischen Tenside der Erfindung sind ethoxylierte Polypropoxylatlipophile, bei denen das hydrophil-lipophile Gleichgewicht durch Addition der hydrophilen Polypropoxypolyethoxygruppen an den lipophilen aliphatischen Rest hergestellt wird.

Eine bevorzugte Klasse der nichtionischen Tenside sind die fetten C<sub>9</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylalkohole, die 4 bis 16 Propylenoxid- und Ethylenoxidgruppen enthalten, d.h. x + y = 4 bis 16. Andere Klassen nichtionischer Tenside sind die fetten C<sub>9</sub>- bis C<sub>11</sub>-Alkylalkohole, in welchen x + y = 5 bis 10, sowie die fetten C<sub>12</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alkylalkohole, in welchen x + y = 5 bis 15.

Die C<sub>19</sub>- bis C<sub>26</sub>-Fettalkoholpropylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte mit höherem Molekulargewicht zeigen einen hohen Grad an Bioabbaubarkeit, haben jedoch die Tendenz, in dem Waschmittelkonzentrat leichter Gele zu bilden und können in manchen Fällen bei Zimmertemperatur fest sein. Obgleich die C<sub>19</sub>- bis C<sub>26</sub>-Tenside zur Gelierung des flüssigen Waschmittels beitragen, kann man sie der Waschmittelzusammensetzung gegebenenfalls in geringen Mengen zugeben, insbesondere dann, wenn schwach gebildende Konzentrate nicht erforderlich sind.

In den bevorzugten, mit niederem Alkoxy polyalkoxylierten höheren Alkanolen (poly(niedrig)-alkoxylierten höheren Alkanolen) macht zur Erzielung des besten Ausgleichs der hydrophilen und lipophilen Anteile die Zahl der niederen Alkoxygruppen, d.h. die Summe von x + y, 20 bis 100% der Zahl der Kohlenstoffatome in dem höheren Alkanol aus, vorzugsweise 40 bis 80% und besonders bevorzugt 45 bis 60% derselben. Die nichtionische Tensidkomponente der Zusammensetzung enthält vorzugsweise mindestens 50, besonders bevorzugt mindestens 70% des stark bioabbaubaren nichtionischen Tensids der Erfindung.

Geeignete stark bioabbaubare propoxylierte ethoxylierte Fettalkylalkohole der Erfindung sind beispielsweise die folgenden:



R	x	y
1. C <sub>12</sub> -bis C <sub>15</sub>	3	5
2. C <sub>12</sub> -bis C <sub>15</sub>	5	4
3. C <sub>9</sub> -bis C <sub>11</sub>	3	5
4. C <sub>9</sub> -bis C <sub>11</sub>	2	4
5. C <sub>9</sub> -bis C <sub>18</sub>	3	6
6. C <sub>9</sub> -bis C <sub>18</sub>	2	4

Sowohl bei den bevorzugten C<sub>9</sub>- bis C<sub>18</sub>- als auch bei den weniger bevorzugten C<sub>19</sub>- bis C<sub>26</sub>-Niotensiden sind die darin anwesenden Alkylgruppen im allgemeinen linear, wenngleich ein geringer Anteil an Verzweigung tolerierbar ist, beispielsweise an einem Kohlenstoffatom, das dem endständigen Kohlenstoff der geraden Kette benachbart oder zwei Kohlenstoffatome dann entfernt und «weg» (away) von der Propoxykette ist, sofern ein derart verzweigtes Alkyl nicht länger als 3 Kohlenstoffatome lang ist. Normalerweise ist der Anteil an Kohlenstoffatomen in einer derartigen verzweigten Konfiguration gering, z.B. geringer als 20% des ge-

samten Kohlenstoffatomgehaltes des Alkyls. In ähnlicher Weise kann, obgleich lineare Alkyle, die endständig mit den Propoxyketten verbunden sind, stark bevorzugt sind und davon ausgegangen wird, dass sie die beste Kombination an Waschkraft, Bioabbaubarkeit und nicht gelierendem Verhalten besitzen, eine mittlere oder sekundäre Bindung der Alkoxy-, d.h. Propoxyketten, an das Alkyl vorkommen. Normalerweise ist ein solches verzweigtes Alkyl nur in einer geringen Menge dieser Alkyle vorhanden und macht z.B. im allgemeinen weniger als 20%, vorzugsweise weniger als 10% derselben aus.

Die propoxylierten ethoxylierten Fettalkoholnietenside der Erfindung können als einziges Nietensid oder in Gemischen mit allgemein im Handel für Waschmittel verfügbaren Nietensiden verwendet werden. Die nichtionischen propoxylierten ethoxylierten Fettalkoholnietenside der Erfindung können 40 bis 100%, vorzugsweise 50 bis 100 und besonders bevorzugt 70 bis 100% der nichtionischen Tensidkomponente der Waschmittelzusammensetzung ausmachen.

Als übliche nichtionische synthetische organische Tenside, die mit den stark bioabbaubaren propoxylierten ethoxylierten Fettalkoholnietensiden der Erfindung verwendet werden können, kommen zahlreiche derartige Verbindungen infrage, die hinreichend bekannt sind. Typische geeignete nichtionische Tenside sind in den US-PSen 4 316 812 und 3 630 929 beschrieben.

Normalerweise sind die nichtionischen Tenside poly(niedrig)alkoxylierte Lipophile, wobei das erwünschte hydrophil-lipophile Gleichgewicht durch Addition einer hydrophilen Poly(niedrig)alkoxygruppe an einen lipophilen Teil erhalten wird. Eine bevorzugte Klasse angewandter nichtionischer Tenside sind mit niederem Alkoxy polyalkoxylierte höhere Alkanole, worin das Alkanol 9 bis 18 Kohlenstoffatome umfasst und die Anzahl der Mole an niederem Alkylenoxid (mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen) 3 bis 12 beträgt. Von diesen Materialien sind diejenigen bevorzugt, in denen das höhere Alkanol ein höherer Fettalkohol mit 9 bis 11 oder 12 bis 15 Kohlenstoffatomen ist und 5 bis 8 oder 5 bis 9 niedere Alkoxygruppen je Mol aufweist. Vorzugsweise ist das niedere Alkoxy Ethoxy, kann jedoch in manchen Fällen in erwünschter Weise mit Propoxy vermischt sein.

Exemplarisch für solche Beispiele sind die mit 12 bis 15 Kohlenstoffatomen im Alkanol und mit etwa 7 Ethylenoxidgruppen je Mol wie Neodol 25-7 und Neodol 23-6.5 von Shell Chemical Company Inc.. Das erstere ist ein Kondensationsprodukt eines Gemischs höherer Fettalkohole von durchschnittlich etwa 12 bis 15 Kohlenstoffatomen mit etwa 7 Molen Ethylenoxid, das letztere ist ein entsprechendes Gemisch, bei dem der Kohlenstoffatomgehalt des höheren Fettalkohols 12 bis 13 und die Zahl der anwesenden Ethylenoxidgruppen durchschnittlich etwa 6,5 ist. Die höheren Alkohole sind primäre Alkanole.

Andere Beispiele für solche Tenside umfassen Tergitol 15-S-7 und Tergitol 15-S-9, beides lineare sekundäre Alkoholethoxylylate von Union Carbide Corp. Das erstere ist ein gemischtes Ethoxylierungsprodukt eines 11 bis 15 Kohlenstoffatome aufweisenden linearen sekundären Alkanols mit 7 Molen Ethylenoxid, das letztere ein ähnliches Produkt, jedoch mit 9 Molen Ethylenoxid.

Ebenfalls brauchbar in der erfindungsgemässen Zusammensetzung als nichtionischer Tensidbestandteil sind Nietenside mit höherem Molekulargewicht wie Neodol 45-11, wobei es sich um ähnliche Ethylenoxidkondensationsprodukte höherer Fettalkohole handelt, worin der höhere Fettalkohol 14 bis 15 Kohlenstoffatome besitzt und die Zahl der Ethylenoxidgruppen je Mol etwa 11 ist. Diese Produkte werden ebenfalls von Shell Chemical Company hergestellt.

Andere brauchbare nichtionische Tenside werden durch die bekannten Plurafacs repräsentiert. Die Plurafacs sind das Reaktionsprodukt eines höheren linearen Alkohols und eines Gemischs von Ethylen- und Propylenoxiden, die eine gemischte Kette von Ethylenoxid und Propylenoxid enthalten, wobei eine Hydroxylgruppe die endständige Gruppe ist. Beispiele hierfür sind Produkt A (ein C<sub>13</sub>- bis C<sub>15</sub>-Fettalkohol, kondensiert mit 6 Molen Ethylenoxid und 3 Molen Propylenoxid), Produkt B (ein C<sub>13</sub>- bis C<sub>15</sub>-Fettalkohol, kondensiert mit 7 Molen Propylenoxid und 4 Molen Ethylenoxid), Produkt C (ein C<sub>13</sub>- bis C<sub>15</sub>-Fettalkohol, kondensiert mit 5 Molen Propylenoxid und 10 Molen Ethylenoxid), Plurafac B26, und das Produkt D (ein Gemisch gleicher Teile von Produkt C und Produkt B).

Eine andere Gruppe flüssiger Nietenside ist von Shell Chemical Company unter dem Namen Dobanol erhältlich: Dobanol 91-5 ist ein oxylierter (mit durchschnittlich 5 Molen Ethylenoxid) C<sub>9</sub>- bis C<sub>11</sub>-Fettalkohol, Dobanol 25-7 ist ein ethoxylierter (mit durchschnittlich 7 Molen Ethylenoxid je Mol Fettalkohol) C<sub>12</sub>- bis C<sub>15</sub>-Fettalkohol.

Wenn man grössere Mengen der nicht endständig alkoxylierten Alkanole, Propylenoxid enthaltenden poly(niedrig)alkoxylierten Alkanole und weniger hydrophil-lipophil ausgewogenen Nietenside als oben angegeben und andere Nietenside anstelle der hier als bevorzugt genannten verwendet, mag das erhaltene Produkt weniger gute Waschkraft, Stabilität, Viskosität und nicht-gelierendes Verhalten zeigen als die bevorzugten Zusammensetzungen, doch kann die Anwendung der Viskositäts- und gelregulierenden Verbindungen der Erfindung die Eigenschaften der auf derartigen Nietensiden basierenden Waschmittel ebenfalls verbessern. In manchen Fällen, wenn beispielsweise ein poly(niedrig)alkoxyliertes höheres Alkanol mit höherem Molekulargewicht verwendet wird, was wegen seiner Waschkraft öfter der Fall ist, wird die Menge desselben nach Durchführung von Routineexperimenten reguliert oder begrenzt, um die erwünschte Waschkraft zu erzielen und doch ein nichtgelierendes Produkt erwünschter Viskosität zu erhalten.

Auch wurde gefunden, dass es kaum nötig ist, die nichtionischen Tenside mit höherem Molekulargewicht wegen ihrer Wascheigenschaften einzusetzen, da die bevorzugten hier beschriebenen Nietenside hervorragende Waschmittel sind und darüber hinaus die erwünschte Viskosität in dem flüssigen Waschmittel ohne Gelierung bei niederen Temperaturen ermöglichen.

Eine andere brauchbare Gruppe nichtionischer Tenside sind die als Surfactant T von British Petroleum erhältlichen Nietenside. Die nichtionischen Surfactant T Tenside erhält man durch Ethoxylierung von sekundären C<sub>13</sub> Fettalkoholen mit einer engen Ethylenoxidverteilung. Das Surfactant T5 weist durchschnittlich 5 Mole Ethylenoxid; Surfactant T7 durchschnittlich 7 Mole Ethylenoxid Surfactant T9 durchschnittlich 9 Mole Ethylenoxid und Surfactant T12 durchschnittlich 12 Mole Ethylenoxid je Mol sekundärem C<sub>13</sub>-Fettalkohol auf.

Zu bevorzugten üblichen nichtionischen Tensiden in den Zusammensetzungen der Erfindung gehören die sekundären C<sub>13</sub>- bis C<sub>15</sub>-Fettalkohole mit relativ engen Ethylenoxid - gehalten in dem Bereich von 7 bis 9 Molen, sowie die mit etwa 5 bis 6 Molen Ethylenoxid ethoxylierten C<sub>9</sub>- bis C<sub>11</sub>-Fettalkohole.

Es können Mischungen von zwei oder mehr der üblichen flüssigen nichtionischen Tenside mit den stark bioabbaubaren propoxylierten ethoxylierten Fettalkoholnietensiden der Erfindung verwendet werden, was in manchen Fällen von Vorteil ist.

Durch Einbau einer wirksamen Menge eines flüssigen nichtionischen Tensids mit endständiger Säuregruppe kön-

nen die Viskositäts- und Geleigenschaften der Flüssigwaschmittel verbessert werden. Die nichtionischen Tenside mit endständiger Säuregruppe sind modifizierte nichtionische Tenside, bei denen eine freie Hydroxylgruppe zu einem Rest mit einer freien Carboxylgruppe, beispielsweise einem Ester oder Teilester eines nichtionischen Tensids mit einer Carbonsäure oder einem Anhydrid überführt ist.

Wie in US-SN 597 948 angegeben, deren Kenntnis hier vorausgesetzt wird, bewirken die unter Ausbildung einer freien Carboxylgruppe modifizierten nichtionischen Tenside, die grob als Polyethercarbonsäuren charakterisiert werden können, eine Senkung der Temperatur, bei welcher das flüssige Niotensid mit Wasser ein Gel bildet.

Die Zugabe der nichtionischen Tenside mit endständiger Säuregruppe zu dem flüssigen nichtionischen Tensid unterstützt die Abgebbarkeit bzw. Verteilbarkeit der Zusammensetzung d.h. die Giessbarkeit, und senkt die Temperatur, bei welcher die flüssigen nichtionischen Tenside in Wasser ein Gel bilden, ohne deren Stabilität gegen Absetzen zu verringern. Das nichtionische Tensid mit endständiger Säuregruppe reagiert in dem Waschmaschinenwasser mit dem alkalischen Teil (Alkalinität) der dispergierten Buildersalzphase der Waschmittelzusammensetzung und wirkt effektiv als anionisches Tensid.

Zu speziellen Beispielen gehören die Halbesten von Produkt A mit Bernsteinsäureanhydrid, der Ester oder Halbesten von Dobanol 25-7 Bernsteinsäureanhydrid, sowie der Ester oder Halbesten von Dobanol 91-5 mit Bernsteinsäureanhydrid. Anstelle von Bernsteinsäureanhydrid können andere Polycarbonsäuren bzw. Anhydride verwendet werden, z.B. Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Zitronensäure und dergleichen.

Die nichtionischen Tenside mit endständiger Säuregruppe können wie folgt hergestellt werden:

Produkt A mit endständiger Säuregruppe: 400 g des nichtionischen Tensids Produkt A, eines mit 6 Einheiten Ethylenoxid und 3 Einheiten Propylenoxid je Alkanoleinheit alkoxylierten C<sub>13</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alkanols, werden mit 32 g Bernsteinsäureanhydrid gemischt und 7 Stunden bei 100 °C erhitzt. Das Gemisch wird gekühlt und filtriert, um nicht umgesetztes Bernsteinsäurematerial zu entfernen. Das Ergebnis der Infrarotanalyse zeigt, dass etwa die Hälfte des nichtionischen Tensids in den sauren Halbesten desselben übergeführt wird.

Dobanol 25-7 mit endständiger Säuregruppe: 522 g Dobanol 25-7, ein Ethoxylierungsprodukt eines C<sub>12</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alkanols mit etwa 7 Ethylenoxideinheiten je Mol Alkanol, werden mit 100 g Bernsteinsäureanhydrid und 0,1 g Pyridin (als Veresterungskatalysator) vermischt und 2 Stunden auf 260 °C erhitzt, gekühlt und zur Entfernung nicht umgesetztem Bernsteinsäurematerials filtriert. Infrarotanalyse zeigt an, dass im wesentlichen alle freien Hydroxylgruppen des Tensids umgesetzt werden.

Dobanol 91-5 mit endständiger Säuregruppe: 1000 g nichtionisches Tensid, nämlich das Ethoxylierungsprodukt eines C<sub>9</sub>- bis C<sub>11</sub>-Alkanols mit etwa 5 Ethylenoxideinheiten je Molekül Alkanol (Dobanol 91-5) werden mit 265 g Bernsteinsäureanhydrid und 0,1 g Pyridin als Katalysator vermengt und 2 Stunden auf 260 °C erhitzt, gekühlt und zum Entfernen nicht umgesetzten Bernsteinsäurematerials filtriert. Infrarotanalyse zeigt, dass im wesentlichen alle freien Hydroxyle des Tensids umgesetzt sind.

Anstelle von oder im Gemisch mit dem Pyridin können andere Veresterungskatalysatoren wie Alkalialkoxid (z.B. Natriummethoxid) verwendet werden.

Die saure Polyetherverbindung, d.h. das nichtionische Tensid mit endständiger Säuregruppe, wird vorzugsweise in dem nichtionischen Tensid gelöst zugegeben.

In den Zusammensetzungen der Erfindung enthält das angewandte flüssige nicht wässrige nichtionische Tensid dispergierte und suspendierte feine Teilchen organischer und/oder anorganischer Buildersalze.

Zu bevorzugten organischen Buildersalzen gehören Alkalisalze von Polyacetalcarbonsäure (US SN 767 570), Alkalisalze von niederen Polycarbonsäuren (US SN 762 165), Alkalisalze von Nitrioltriessigsäure, (NTA), (US SN 762 164) und Alkalialphahydroxyacrylsäurepolymere (US SN 767 535).

In gewissen Waschmittelzusammensetzungen können die obigen organischen Buildersalze als Hauptbuildersalz und ohne Zugabe eines anorganischen Buildersalzes wie Polyphosphatbuilder oder nur mit einer geringen Menge eines Polyphosphatbuildersalzes verwendet werden, es kann aber auch Polyphosphat der Hauptbuilder sein.

Andere anwendbare organische Builder sind Polymere und Copolymere von Polyacrylsäure und Polymaleinsäureanhydrid sowie deren Alkalisalze. Solche Buildersalze können insbesondere aus einem Copolymeren bestehen, welches das Reaktionsprodukt gleicher Mengen Methacrylsäure und Maleinsäureanhydrid ist, und unter Bildung des Natriumsalzes vollständig neutralisiert ist. Der Builder ist im Handel als Sokalan CP5 erhältlich. Dieser Builder dient, falls er angewandt wird, auch in geringen Mengen zur Verhinderung von Verkrustung, d.h. als Antiinkrustationsagens.

Da die Zusammensetzungen der Erfindung im allgemeinen hochkonzentriert sind und deshalb in relativ geringen Konzentrationen eingesetzt werden können, ist es erwünscht, den Builder mit einem Hilfsbuilder zu ergänzen, beispielsweise mit Alkali(niedrig)polycarbonsäure, die über grosses Calcium- und Magnesiumbindevermögen verfügt, um Verkrustung zu vermeiden, zu der es andernfalls aufgrund der Anwesenheit von unlöslichen Calcium- und Magnesiumsalzen kommen könnte. Geeignete Alkalipolycarbonsäuren sind die Alkalisalze von Zitronensäure und Weinsäure, z.B. Mononatriumzitat (wasserfrei), Trinatriumzitat, Glutarsäuresalz, Gluconsäuresalz sowie Disäuresalz mit längerer Kette.

Beispiele für organische alkalische sequestrierende Buildersalze, die angewendet oder im Gemisch mit anderen organischen und anorganischen Buildern verwendet werden können, sind Alkali-, Ammonium- oder substituierte Ammoniumaminopolycarboxylate, z.B. Natrium- und Kaliumethylenediamintetraacetat (EDTA), Natrium- und Kaliumnitriolacetate (NTA) und Triethanolammonium N-(2-Hydroxyethyl)nitriolodiacetate. Gemischte Salze dieser Aminocarboxylate sind ebenfalls geeignet.

Andere geeignete Builder vom organischen Typ sind beispielsweise Oxymethylsuccinate, Tartronate und Glycolate.

Die Waschmittel der Erfindung können auch anorganische wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Buildersalze enthalten. Geeignete anorganische Buildersalze sind Alkalicarbonat, Borate, Bicarbonate und Silikate. (Auch Ammonium- oder substituierte Ammoniumsalze können verwendet werden.) Spezielle Beispiele dieser Salze sind Natriumcarbonat, Natriumtetraborat, Natriumbicarbonat, Natriumsesquicarbonat und Kaliumbicarbonat.

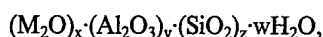
Die Alkalisilikate sind brauchbare Buildersalze, die auch den pH steuern und die Zusammensetzung gegenüber Teilen der Waschmaschine antikorrosiv machen. Natriumsilikate mit Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> Verhältnissen von 1,6/1 bis 1/3,2, besonders von etwa 1/2 bis 1/2,8 sind bevorzugt. Kaliumsilikate mit den gleichen Verhältnissen können ebenfalls verwendet werden. Das bevorzugte Alkalisilikat ist Natriumdisilikat.

Wenngleich die Waschmittelzusammensetzung frei von Phosphat oder Polyphosphat oder im wesentlichen polyphosphatfrei sein kann, können geringe Mengen der üblichen Polyphosphatbuilder zugegeben werden, sofern die ört-

liche Gesetzgebung deren Anwendung gestattet. Spezielle Beispiele solcher Buildersalze sind Natriumtripolyphosphat (TPP), Natriumpyrophosphat, Kaliumpyrophosphat, Kaliumtripolyphosphat und Natriumhexametaphosphat. Das Natriumtripolyphosphat (TPP) ist ein bevorzugtes Polyphosphat. In den Formulierungen, denen Polyphosphat zugegeben wird, wird es in einer Menge von 0 bis 50, beispielsweise 0 bis 30% und 5 bis 15% zugegeben. Wie oben erwähnt jedoch sind die Formulierungen polyphosphatfrei oder im wesentlichen polyphosphatfrei.

Andere typische geeignete Builder sind beispielsweise in US-PS 4 316 812, 4 264 466 und 3 630 929 beschrieben. Die anorganischen Alkalibuildersalze können mit dem nichtionischen Tensid oder im Gemisch mit anderen organischen oder anorganischen Buildersalzen verwendet werden.

Die wasserunlöslichen kristallinen und amorphen Aluminosilikatzeolithe können verwendet werden. Die Zeolithe haben im allgemeinen die Formel



worin x für 1 steht, y 0,8 bis 1,2, vorzugsweise 1 ist, z 1,5 bis 3,5 oder mehr und vorzugsweise 2 bis 3 bedeutet, w 0 bis 9, vorzugsweise 2,5 bis 6 ist und M vorzugsweise Natrium ist. Ein typischer Zeolith ist ein solcher vom Typ A oder ähnlicher Struktur, wobei Typ 4A besonders bevorzugt ist. Die bevorzugten Aluminosilikate haben Calciumionenaustauschkapazitäten von etwa 200 Milliäquivalenten je g oder mehr, z.B. 400 meq/l g.

Verschiedene verwendbare kristalline Zeolithe (d.h. Aluminosilikate), sind in GB-PS 1 504 168, US-PS 4 409 136 und kanadischen PSen 1 072 835 und 1 087 477 beschrieben, deren Kenntnis hier vorausgesetzt wird. Ein Beispiel für erfindungsgemäss brauchbare amorphe Zeolithe findet sich in der belgischen PS 835 351, deren Kenntnis hier ebenfalls vorausgesetzt wird.

Andere Materialien wie Tone, insbesondere die wasserunlöslichen Typen, können brauchbare Zusatzstoffe in den Waschmitteln der Erfindung sein. Besonders geeignet ist Bentonit. Dieses Material ist hauptsächlich Montmorillonit, ein hydratisiertes Aluminiumsilikat, bei dem etwa 1/6 der Aluminiumatome durch Magnesiumatome ersetzt ist und das mit verschiedenen Mengen an Wasserstoff, Natrium, Kalium, Calcium etc. lose kombiniert sein kann. In seiner gereinigteren Form (d.h. frei von Kies, Sand etc.), in der er für Waschmittel geeignet ist, enthält der Bentonit mindestens 50% Montmorillonit und somit ist seine Kationenaustauschkapazität mindestens etwa 50 bis 75 meq/100 g Bentonit. Besonders bevorzugte Bentonite sind die Wyoming oder Western US-Bentonite, die als Thixojels 1, 2, 3 und 4 von Georgia Kaolin Co. verkauft worden sind. Diese Bentonite sind dafür bekannt, dass sie Textilien weichmachen, wie in GB-PSen 401 413 und 461 221 beschrieben ist.

Die Lagerfähigkeit der Waschmittel wird durch Einbau einer wirksamen Menge amphiphiler Verbindungen mit niederem Molekulargewicht wesentlich verbessert, welche viskositätsregulierende und gelverhindernde Agentien für das nichtionische Tensid sind. Die amphiphilen Verbindungen können in ihrer chemischen Struktur als den ethoxylierten und/oder propoxylierten flüssigen Fettalkohol-Niotensiden analog angesehen werden, haben jedoch verhältnismässig kurze Kohlenwasserstoffkettenlängen (C<sub>2</sub> bis C<sub>6</sub>) und einen geringen Gehalt an Ethylenoxid (etwa 2 bis 6 Ethylenoxidgruppen je Molekül).

Geeignete amphiphile Verbindungen können durch die folgende allgemeine Formel



wiedergegeben werden, worin R eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylgruppe bedeutet und n eine Zahl von etwa 1 bis 6 im Durchschnitt ist.

Die Verbindungen sind insbesondere Niedrig (C<sub>2</sub>- bis C<sub>3</sub>-)alkylenglykolmono-niedrig (C<sub>2</sub>- bis C<sub>5</sub>-)alkylether.

Vor allem sind die Verbindungen Di- oder Tri-niedrig (C<sub>2</sub>- bis C<sub>3</sub>-)alkylenglykolmono (C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-)alkylether.

Spezielle Beispiele geeigneter amphiphiler Verbindungen sind Ethylenglykolmonoethylether (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), Diethylenglykolmonobutylether (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>H), Tetraethylenglykolmonobutylether (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>H) und Dipropylenglykolmonomethylether (CH<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHO)<sub>2</sub>H Diethylenglykolmonobutylether ist besonders bevorzugt.

Der Einbau der Niedralkylenglykolmonoalkylether mit niederem Molekulargewicht in die Zusammensetzung der Erfindung senkt deren Viskosität, so dass sie leichter giessbar wird, verbessert ihre Stabilität gegen Absetzen und ihre Dispergierbarkeit bei Zugabe zu warmem oder kaltem Wasser.

Die Zusammensetzungen der Erfindung verfügen über verbesserte Viskositäts- und Stabilitätseigenschaften und bleiben bei niedrigen Temperaturen wie etwa 5 °C und darunter beständig und giessbar.

Gemäss einer Ausführungsform der Erfindung wird die physikalische Stabilität der Suspension des oder der Builder und jeglicher anderen suspendierten Additive wie Bleichmittel etc. in dem flüssigen Träger durch Anwesenheit eines stabilisierenden Agens verbessert, das ein Alkanolester von Phosphorsäure oder ein Aluminiumsalz einer höheren Fettsäure ist.

In bestimmten Formulierungen können Verbesserungen der Stabilität der Zusammensetzung durch Einbau einer geringen wirksamen Menge einer sauren organischen Phosphorverbindung mit einer sauren -POH-Gruppe, beispielsweise einem Teilester von Phosphorsäure und einem Alkanol, erreicht werden.

Wie in US SN 597 948 angegeben, deren Kenntnis hier vorausgesetzt wird, kann die saure organische Phosphorverbindung mit einer sauren -POH-Gruppe die Stabilität der Suspension der Builder in dem nicht wässrigen flüssigen nichtionischen Tensid erhöhen.

Die saure organische Phosphorverbindung kann beispielsweise ein Teilester von Phosphorsäure und einem Alkohol sein, wie einem Alkanol mit lipophilem Charakter, das beispielsweise mehr als 5 Kohlenstoffatome, z.B. 8 bis 20 Kohlenstoffatome enthält.

Ein spezielles Beispiel ist ein Teilester von Phosphorsäure mit einem C<sub>16</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkanol (Empiphos 5632 vom Marchon); es wird mit 35% Monoester und 65% Diester hergestellt.

Der Einbau ganz geringer Mengen der sauren organischen Phosphorverbindung macht die Suspension signifikant stabiler gegen Absetzen beim Stehen, wobei sie jedoch giessbar bleibt, während, wegen der geringen Konzentration des Stabilisators, beispielsweise unter etwa 1%, ihre plastische Viskosität im allgemeinen abnimmt.

Weitere Verbesserungen der stabilitäts- und absetzungsverhindernden Eigenschaften der Zusammensetzung können durch Zugabe einer geringen Menge eines Aluminiumsalzes einer höheren Fettsäure zu der Zusammensetzung erreicht werden.

Die als stabilisierende Substanzen verwendeten Aluminiumsalze sind Gegenstand von US-SN 725 455, deren Kenntnis hier vorausgesetzt wird.

Die bevorzugten höheren aliphatischen Fettsäuren haben etwa 8 bis 22, besonders etwa 10 bis 20, und vor allem bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatome. Der aliphatische Rest kann



gesättigt oder ungesättigt sowie gradkettig oder verzweigt sein. Wie im Fall der nicht ionischen Tenside können auch Mischungen von Fettsäuren wie die von natürlichen Quellen verwendet werden, beispielsweise Talgfettsäure, Kokosnussfettsäure etc.

Beispiele für die Fettsäuren, mit welchen die Aluminiumsalzstabilisatoren gebildet werden können, sind Decansäure, Dodecansäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Stearinsäure, Oleinsäure, Eicoansäure, Talgfettsäure, Kokosfettsäure, Mischungen dieser Säuren etc. Die Aluminiumsalze dieser Säuren sind im allgemeinen im Handel erhältlich und werden vorzugsweise in der Trisäureform verwendet, z.B. Aluminiumstearat als Aluminiumtristearat  $\text{Al}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3$ . Die Monosäuresalze, z.B. Aluminiummonostearat  $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})$  und die Disäuresalze, z.B. Aluminiumdistearat  $\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$  sowie Mischungen von zwei oder drei der Mono-, Di- und Trisäurealuminiumsalze können ebenfalls verwendet werden. Es ist jedoch am meisten bevorzugt, dass das Trisäurealuminiumsalz mindestens 30, vorzugsweise 50, besonders bevorzugt mindestens 80% der Gesamtmenge des Aluminiumfettsäuresalzes ausmacht.

Die Aluminiumsalze sind wie erwähnt im Handel verfügbar. Sie können leicht hergestellt werden, beispielsweise durch Verseifen einer Fettsäure, z.B. von tierischem Fett, Stearinsäure etc., und anschließende Behandlung der erhaltenen Seife mit Aluminium, Aluminiumoxid etc.

Ohne an irgendeine spezielle Theorie gebunden sein zu wollen, in welcher Weise das Aluminiumsalz das Absetzen der suspendierten Teilchen verhindert, wird vermutet, dass das Aluminiumsalz die Benetzbarkeit der festen Oberflächen durch das nichtionische Tensid erhöht. Diese Steigerung der Benetzbarkeit ermöglicht daher den suspendierten Teilchen leichter in Suspension zu bleiben.

Es sind nur sehr geringe Mengen an Aluminiumsalz als Stabilisierungsmittel erforderlich, um die signifikanten Verbesserungen der physikalischen Stabilität zu erhalten.

Zusätzlich zu seiner Wirkung als physikalisches Stabilisierungsmittel besitzt das Aluminiumsalz den zusätzlichen Vorteil gegenüber anderen physikalischen Stabilisierungsmitteln, dass es einen nichtionischen Charakter besitzt und mit der Niotensidkomponente verträglich ist und nicht die Gesamtreinigungskraft der Zusammensetzung stört; es zeigt eine gewisse schaumverhindernde Wirkung; es kann die Wirkung von Textilweichmachern erhöhen und es verleiht den Suspensionen eine längere Relaxationszeit.

Die Bleichmittel können zweckmässig in Chlorbleichmittel und Sauerstoffbleichmittel eingeteilt werden. Typische Vertreter der Chlorbleichmittel sind Natriumhypochlorit,  $(\text{NaOCl})$ , Kaliumdichlorisocyanurat (59% verfügbares Chlor) und Trichlorisocyanursäure (95% verfügbares Chlor). Sauerstoffbleichmittel werden bevorzugt und durch Perverbindungen repräsentiert, die Wasserstoffperoxid in Lösung freisetzen. Bevorzugte Beispiele sind Natrium- und Kaliumperborate, Percarbonate und Perphosphate sowie Kaliummonopersulfat. Die Perborate, besonders Natriumperboratmonohydrat sind besonders bevorzugt.

Die Persauerstoffverbindung wird vorzugsweise im Gemisch mit einem Aktivator verwendet. Geeignete Aktivatoren, welche die Wirkungstemperatur des Peroxidbleichmittels senken können, sind beispielsweise in US-PS 4 264 466 oder in Spalte I von US-PS 4 430 244 beschrieben, deren Kenntnis hier vorausgesetzt wird. Polyacylierte Verbindungen sind bevorzugte Aktivatoren; von diesen sind Verbindungen wie Tetraacetylethylendiamin (TAED) und Pentaacetylglukose besonders bevorzugt.

Andere brauchbare Aktivatoren sind beispielsweise Acetylsalicylsäurederivate, Ethylidenbenzoacetat und seine Salze, Ethylidencarboxylacetat und seine Salze, Alkyl- und

Alkenylbernsteinsäureanhydrid, Tetraacetylglukouril (TA-GU) sowie die Derivate derselben. Andere anwendbare Aktivatorerlassen sind beispielsweise in US-PSen 4 111 826, 4 422 950 und 3 661 789 beschrieben.

Der Bleichmittelaktivator tritt gewöhnlich mit der Persauerstoffverbindung in Wechselwirkung und bildet ein Persäurebleichmittel im Waschwasser. Es ist bevorzugt, eine sequestrierende Substanz mit grossem Komplexbindungsvermögen mit einzubauen, um jede unerwünschte Reaktion zwischen dieser Peroxysäure und Wasserstoffperoxid in der Waschlösung in Anwesenheit von Metallionen zu verhindern.

Geeignete sequestrierende Substanzen für diesen Zweck sind die Natriumsalze von Nitritotriessigsäure (NTA), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DETPA), Diethylentriaminpentamethylenphosphorsäure (DTPMP), welches unter dem Namen Dequest 2066 verkauft wird; und Ethylendiamintetraethylenphosphorsäure (EDITEMPA). Diese sequestrierenden Substanzen können allein oder in Mischung verwendet werden.

Um Verlust an Peroxybleichmittel, z.B. Natriumperborat, durch enzyminduzierte Zersetzung, beispielsweise durch Katalaseenzym, zu vermeiden, können die Zusammensetzungen ausserdem eine enzyminhibierende Verbindung enthalten, d.h. eine Verbindung, die zur Inhibierung enzyminduzierter Zersetzung des Peroxybleichmittels befähigt ist. Geeignete Inhibitoren sind in US-PS 3 606 990 beschrieben, deren Kenntnis vorausgesetzt wird.

Als besonders interessante Inhibitorverbindungen seien Hydroxylaminsulfat und andere wasserlösliche Hydroxylaminsalze genannt. In den bevorzugten nichtwässrigen Zusammensetzungen der Erfindung können geeignete Mengen der Hydroxylaminsalzinhibitoren nur etwa 0,01 bis 0,4% betragen. Im allgemeinen liegen jedoch geeignete Mengen der Enzyminhibitoren bei bis zu etwa 15, beispielsweise 0,1 bis 10 Gew.-% der Zusammensetzung.

Zusätzlich zu den Buildern können verschiedene andere Waschmitteladditive oder Hilfsstoffe in dem Waschmittelprodukt anwesend sein, um ihm zusätzlich erwünschte Eigenschaften funktionaler oder ästhetischer Natur zu verleihen. So können in die Formulierung geringe Mengen schmutzsuspendierender oder die Wiederausfällung verhindernder Stoffe, z.B. Polyvinylalkohol, Fettamide, Natriumcarboxymethylzellulose, Hydroxypropylmethylzellulose eingebaut werden. Eine bevorzugte wiederausfällungsverhindernde Substanz ist Natriumcarboxymethylzellulose mit einem CM/MC Verhältnis von 2:1, die unter dem Namen Relatin DM 4050 verkauft wird.

Optische Aufheller für Baumwolle, Polyamid- und Polyesterstoffe können verwendet werden. Geeignete optische Aufheller sind Stilben-, Triazol- und Benzidinsulfonzusammensetzungen, insbesondere sulfoniertes substituiertes Triazinylstilben, sulfoniertes Naphthotriazolstilben, Benzidinsulfon etc. wobei Stilben und Triazolkombinationen am meisten bevorzugt sind. Bevorzugte Aufheller sind Stilben Brightener N4, ein Dimorpholinodianilinostilbensulfonat, und das bekannte Tinopal ATS-X.

Enzyme, vorzugsweise proteolytische Enzyme wie Subtilisin, Bromelin, Papain, Trypsin und Pepsin sowie Enzyme vom Amylasetyp, Lipasetyp und Gemische derselben können verwendet werden. Bevorzugte Enzyme sind Proteasebrei, Esperasebrei und Amylase. Ein bevorzugtes Enzym ist Esperse SL8, wobei es sich um Protease handelt. Schaumverhindernde Substanzen, z.B. Silikonverbindungen wie Silicane L 7604 können ebenfalls in geringer Menge zugegeben werden.

Bactericide, z.B. Tetrachlorsalicylanilid und Hexachlorophen, Fungizide, Farbstoffe, Pigmente (wasserdispersier-

bar), Schutzstoffe, Ultraviolettabsorber, Vergilbung verhindernde Substanzen wie Natriumcarboxymethylzellulose, pH-Modifizierer und pH-Puffer, farbschonende Bleichmittel, Parfum, sowie Farbstoffe und Bläuungsmittel wie Ultramarineblau können Verwendung finden.

Die Zusammensetzung kann auch ein anorganisches unlösliches Verdickungs- oder Dispergierungsmittel mit sehr grosser Oberfläche enthalten wie feinteilige Kieselsäure mit extrem feiner Teilchengrösse (z.B. mit Durchmessern von 5 bis 100 Millimikrometer, verkauft unter dem Namen Aerosil) oder die anderen hochvoluminösen anorganischen Trägermaterialien, die in US-PS 3 630 929 beschrieben sind, und zwar in Mengen von 0,1 bis 10, beispielsweise 1 bis 5%. Es ist jedoch bevorzugt, dass Zusammensetzungen, die im Waschbad Peroxysäuren bilden (beispielsweise Zusammensetzungen mit Gehalt an Persauerstoffverbindungen und einem Aktivator) im wesentlichen frei von solchen Verbindungen und anderen Silikaten sind; es wurde gefunden, dass Kieselsäure und Silikate die unerwünschte Zersetzung der Peroxysäure begünstigen.

Gemäss einer Ausbildungsform der Erfindung wird die Stabilität der Buildersalze in der Zusammensetzung beim Lagern sowie die Dispergierbarkeit derselben durch Vermahlen bzw. Verringern der Teilchengrösse der festen Builder auf weniger als 100 Mikrometer, vorzugsweise weniger als 40 Mikrometer und besonders bevorzugt weniger als 10 Mikrometer verbessert. Die festen Teilchen, beispielsweise Alkalipolyphosphat, werden im allgemeinen in Teilchengrössen von etwa 100, 200 oder 400 Mikrometer geliefert. Die flüssige Niotensidphase kann mit den festen Buildern vor oder nach dem Vermahlen vermischt werden.

Gemäss einer bevorzugten Ausbildungsform der Erfindung wird das Gemisch aus flüssigem nichtionischen Tensid und den festen Bestandteilen in eine Reibmühle gegeben, in welcher die Teilchengrösse der festen Bestandteile auf weniger als etwa 10 Mikrometer verringert wird, beispielsweise auf eine durchschnittliche Teilchengrösse von 2 bis 10 Mikrometer oder auch darunter (z.B. 1 Mikrometer). Vorzugsweise weniger als etwa 10, besonders weniger als etwa 5% aller suspendierten Teilchen haben Teilchengrössen über 10 Mikrometer. Zusammensetzungen, deren dispergierte Teilchen derart kleine Teilchengrössen besitzen, verfügen über eine bessere Stabilität gegen Separation oder Absetzen beim Lagern. Die Zugabe des nichtionischen Tensids mit endständiger Säuregruppe trägt zur Dispergierbarkeit der Dispersionen bei, ohne deren Stabilität gegen Absetzen entsprechend zu verringern.

Beim Vermahlen ist es bevorzugt, dass die Menge der festen Bestandteile genügend gross ist (z.B. mindestens etwa 40, beispielsweise etwa 50%), dass die festen Teilchen in Kontakt miteinander und nicht wesentlich durch die nichtionische Tensidflüssigkeit voneinander abgeschirmt sind. Nach der Mahlstufe kann alles restliche flüssige nichtionische Tensid der vermahlenden Formulierung zugegeben werden. Mühlen mit Mahlkugeln (Kugelmühlen) oder ähnlichen mobilen Mahlelementen haben sehr gute Ergebnisse erbracht. So kann man eine chargenweise arbeitende Labor-Reibmühle mit Steatitmahlkugeln eines Durchmessers von 8 mm verwenden. Für Arbeiten in grösserem Massstab kann man eine kontinuierlich arbeitende Mühle verwenden, in welcher Mahlkugeln (Durchmesser 1 mm oder 1,5 mm) in einem sehr schmalen Spalt zwischen einem Stator und einem Rotor arbeiten, welcher mit relativ hoher Geschwindigkeit betrieben wird (z.B. eine CoBall-Mühle); bei Anwendung einer solchen Mühle ist es erwünscht, das Gemisch aus nichtionischem Tensid und Feststoffen zuerst eine Mühle durchlaufen zu lassen, die nicht so fein vermahlt (z.B. eine Kolloidmühle), um die Teilchengrösse auf weniger als 100 Mikrometer (z.B. et-

wa 40 Mikrometer) vor der Stufe zu verringern, bei der auf einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser unter etwa 10 Mikrometer in der kontinuierlichen Kugelmühle vermahlen wird.

<sup>5</sup> In den bevorzugten flüssigen Grobwaschmitteln der Erfindung sind typische Mengenanteile (Prozent auf Basis des Gesamtgewichts der Zusammensetzung, wenn nicht anders angegeben) der Bestandteile wie folgt:

Hochgradig bioabbaubares flüssiges nichtionisches propoxyliertes ethoxyliertes Fettalkoholtensid in dem Bereich von etwa 10 bis 60, beispielsweise 20 bis 50 und 30 bis 40%.

Nichtionisches Tensid mit endständiger Säuregruppe, das weggelassen werden kann, der Zusammensetzung jedoch vorzugsweise in einer Menge im Bereich von etwa 0 bis 30, beispielsweise 5 bis 25 und 5 bis 15% zugegeben wird.

<sup>15</sup> Organisches Buildersalz im Bereich von etwa 0 bis 50, beispielsweise 10 bis 40 und 25 bis 35%.

Polyphosphatbuildersalz in dem Bereich von etwa 0 bis 50, beispielsweise 0 bis 30 und 5 bis 15%.

<sup>20</sup> Copolymeres aus Polyacrylat und Polymaleinsäureanhydrid, Alkalisalz, als die Krustenbildung verhinderndes Agens, in dem Bereich von etwa 0 bis 10, beispielsweise 2 bis 8 und 2 bis 6%.

<sup>25</sup> Alkylenglykolmonoalkylether als gelverhindernde Substanz in einer Menge in dem Bereich von etwa 0 bis 20, beispielsweise 5 bis 15 und 8 bis 12%.

Phosphorsäurealkanolester als stabilisierende Verbindung in dem Bereich von 0 bis 2,0 oder 0,1 bis 1,0, z.B. 0,10 bis 0,5%.

<sup>30</sup> Fettsäurealuminiumsalz als stabilisierendes Agens in dem Bereich von etwa 0 bis 3,0, beispielsweise 0,1 bis 2,0 und 0,5 bis 1,5%.

Es ist bevorzugt, dass mindestens eine der stabilisierenden Verbindungen Phosphorsäureester oder Aluminiumsalz in die Zusammensetzung eingebaut wird.

<sup>35</sup> Bleichmittel in dem Bereich von 0 bis 35, beispielsweise 5 bis 30 und 8 bis 15%.

Bleichmittelaktivator in dem Bereich von etwa 0 bis 25, beispielsweise 3 bis 20 und 4 bis 8%.

<sup>40</sup> Sequestrierende Substanz zum Bleichen, in dem Bereich von etwa 0 bis 3,0, vorzugsweise 0,5 bis 2,0 und 0,5 bis 1,5%.

Die Wiederausfällung verhindernde Substanz in dem Bereich von etwa 0 bis 3, beispielsweise 0,5 bis 2,0 und 0,5 bis <sup>45</sup> 1,5%.

Optischer Aufheller in dem Bereich von etwa 0 bis 2,0, beispielsweise 0,1 bis 1,5 und 0,3 bis 1,0%.

Enzyme in dem Bereich von etwa 0 bis 3,0, beispielsweise 0,5 bis 2,0 und 0,5 bis 1,5%.

<sup>50</sup> Parfum in dem Bereich von etwa 0 bis 2,0, beispielsweise 0,10 bis 1,0 und 0,5 bis 1,0%.

Farbstoff in dem Bereich von etwa 0 bis 1,0, beispielsweise 0,0025 bis 0,050 und 0,25 bis 0,0100%.

<sup>55</sup> Es können verschiedene der oben erwähnten Additive nach Belieben zugegeben werden, um die erwünschte Wirkung der zugesetzten Materialien zu erhalten.

Es können Mischungen von nichtionischem Tensid mit endständiger Säuregruppe und Alkylenglykolalkylether als gelverhindernde Substanzen verwendet werden, wobei in <sup>60</sup> manchen Fällen die Anwendung lediglich solcher Mischungen von Vorteil ist, oder es können der Mischung ein stabilisierendes und absetzungsverhinderndes Agens, z.B. Phosphorsäurealkanolester zugegeben werden. Die Additive werden so gewählt, dass sie mit den Hauptbestandteilen der <sup>65</sup> Waschmittelzusammensetzung verträglich sind. In dieser Anmeldung sind, wie erwähnt, alle Mengen und Prozentsätze auf die Gesamtformulierung oder -Zusammensetzung bezogen, wenn nicht anders angegeben.

Die konzentrierte nicht wässrige, nichtionische flüssige Waschmittelzusammensetzung der Erfindung wird leicht im Wasser in der Waschmaschine verteilt. Die derzeit verwendeten Haushaltswaschmaschinen benötigen normalerweise 175 g pulverförmiges Waschmittel zum Waschen einer vollen Wäschetrommel. Gemäss der Erfindung werden nur etwa 77 ml oder etwa 100 g der konzentrierten flüssigen nichtionischen Waschmittelzusammensetzung benötigt.

#### Vergleichsversuche

Um die physikalischen Eigenschaften der nichtionischen propoxylierten ethoxylierten Fettalkoholtenside der Erfindung mit denen der üblicherweise erhältlichen nichtionischen Tenside zu vergleichen, wurden die folgenden Vergleichstests durchgeführt:

1. Ein nichtionisches Tensid der Formel  $R-(OC_3H_6)_x(O-C_2H_4)_yOH$ , worin  $R$   $C_{12}$ - bis  $C_{15}$  bedeutet,  $x=3$  und  $y=5$ , wurde mit Produkt D bezüglich der Bioabbaubarkeit der jeweiligen Tenside verglichen. Das Produkt D ist wie oben angegeben eine Mischung gleicher Teile von Produkt B (einem  $C_{13}$ - bis  $C_{15}$ -Fettalkohol, kondensiert mit 7 Molen Propylenoxid und 4 Molen Ethylenoxid) und Produkt C (einem  $C_{13}$ - bis  $C_{15}$ -Fettalkohol, kondensiert mit 5 Molen Propylenoxid und 10 Molen Ethylenoxid).

In dem Produkt B-Tensid sind die Propylenoxidmoleküle nicht an den Alkylteil der Tensidstruktur gebunden. In dem Produkt C-Tensid sind die Propylenoxidmoleküle nicht an den Alkylteil der Tensidstruktur gebunden.

Die Tests zum Vergleich der Bioabbaubarkeit wurden unter Anwendung der OECD-Prüfmethode (wie erwähnt) durchgeführt. Die Tests zeigen, dass das Tensid der Erfindung zu mindestens 90% bioabbaubar ist, und dass das Produkt D zu weniger als 40% bioabbaubar ist. Die Bioabbaubarkeitseigenschaften des Tensids der Erfindung sind somit denen von Produkt D überlegen.

2. Die nichtionischen Tenside der Erfindung sind bei Anwendung schaumarm. Um das geringe Schäumen zu demonstrieren, wurde das nichtionische Tensid der Erfindung des obigen Vergleichstests 1 mit dem üblicherweise angewandten Surfactant T 7/9 verglichen. Das angewandte Surfactant T 7/9 wurde durch Ethoxylieren eines sekundären  $C_{13}$  Fettalkohols mit durchschnittlich 7 bis 9 Ethylenoxidgruppen je Mol Fettalkohol erhalten. Es wurden übliche Schaumtests durchgeführt.

Die Testergebnisse zeigten, dass das nichtionische Tensid der Erfindung schaumarm war im Vergleich mit dem üblicherweise angewandten nichtionischen Tensid, dem Surfactant T 7/9.

3. Das in dem obigen Vergleichstest 1 angewandte nichtionische Tensid der Erfindung wurde mit Surfactant T 7/9 zur Bestimmung des Giesspunktverhaltens jedes Tensids verglichen. Die Giesspunkttemperatur wurde in jedem Fall durch langsames Steigern der Temperatur um  $2^\circ C/Min.$  bestimmt. Die Giesspunkttemperatur ist die Temperatur, bei welcher das nichtionische Tensid zu fließen beginnt.

Die Ergebnisse der Vergleichstests zeigten, dass das Tensid der Erfindung über eine Giesspunkttemperatur von  $-2^\circ C$  verfügt, die niedriger ist als die von Surfactant T 7/9, das eine Giesstemperatur von  $3^\circ C$  besitzt.

4. Um die Gelierungseigenschaften des nichtionischen Tensids der Erfindung von Test 1 zu bestimmen, wurde es mit Produkt D und Surfactant T 7/9 verglichen. Der Test wurde durchgeführt, indem die jeweiligen Tenside mit Wasser bei  $5^\circ C$  in Berührung gebracht wurden und die Beziehung von Viskosität und Konzentration gemessen wurde.

Die Vergleichstests zeigen, dass das nichtionische Tensid der Erfindung in Kontakt mit Wasser bei  $5^\circ C$  nicht geliert (obgleich eine Erhöhung der Viskosität des Tensids festge-

stellt wurde), wogegen Produkt D und Surfactant T 7/9 bei Kontakt mit Wasser von  $5^\circ C$  gelieren.

Gemäss einer bevorzugten Ausbildungsform der Erfindung ist eine typische Waschmittelformulierung wie folgt:

	Gew.-%
Hochgradig bioabbaubares nichtionisches propoxyliertes ethoxyliertes Fettalkoholtensid	30 bis 40
10 Tensid mit endständiger Säuregruppe	5 bis 15
Natriumtripolyphosphat, Buildersalz	25 bis 35
Krustenbildungsverhinderndes Agens (Sokalan CP-5)	0 bis 10
Organisches Buildersalz	0 bis 30
15 Alkylenglykolmonoalkylether	8 bis 12
Alkanolphosphorsäureester (Empiphos 5632)	0,1 bis 0,5
Wiederausfällungsverhinderndes Agens (Relatine DM 4050)	0 bis 3,0
20 Alkaliperborat, Bleichmittel	8 bis 15
Bleichmittelaktivator (TAED)	4 bis 8
Sequestriermittel (Dequest 2066)	0 bis 3,0
Optischer Aufheller (ATS-X)	0,3 bis 1,0
Enzyme	0,5 bis 1,5
25 Parfum	0,5 bis 1,0

Das folgende Beispiel soll die Erfindung erläutern.

#### Beispiel 1

Es wurde ein konzentriertes nicht-wässriges flüssiges 30 nichtionisches Tensid enthaltendes Waschmittel aus den folgenden Bestandteilen in den angegebenen Mengen hergestellt:

	Gew.-%
35 Hochgradig bioabbaubares nichtionisches Tensid der Formel $R-(OC_3H_6)_x(OC_2H_4)_y$	38,7
Nichtionisches Tensid (Dobanol 91-5) mit endständiger Säuregruppe,	5,0
40 Reaktionsprodukt von $C_9$ - bis $C_{11}$ -Fettalkoholethoxylat (durchschnittlich 5 EO) mit Bernstein-säureanhydrid	
Natriumtripolyphosphat	26,0
45 Diethylenglykolmonobutylether	6,0
Alkanolphosphorsäureester (Empephos 5632)	0,3
Verkrustungsverhinderndes Mittel (Sokalan CP-5)	4,0
50 Natriumperboratmonohydrat, Bleichmittel	12,0
Tetraacetylenethylen-diamin (TAED), Bleichmittelaktivator	4,0
Sequestriermittel (Dequest 2066)	1,0
55 Optischer Aufheller (Tinopal ATS-X)	0,5
Wiederausfällungsverhinderndes Mittel (Relatin DM 4050)	1,0
Protease (Esperase SL8)	1,0
Parfum	0,5
60	100,0

(1)  $R = C_{12}$ - bis  $C_{15}$ ,  $x=3$ ,  $y=5$ .

Die Formulierung wurde etwa 1 Stunde vermahlen, um 65 die Teilchengrösse der suspendierten Buildersalze auf weniger als 40 Mikrometer zu verringern. Die Niotensidkomponente der Formulierung war zu 90% bioabbaubar. Die formulierte Waschmittelzusammensetzung war beständig, ge-

lierte beim Lagern nicht, besass eine grosse Waschkraft und schäumte bei Anwendung nicht.

Die Formulierungen können ohne Vermahlen der Buildersalze und der suspendierten Teilchen zu einer kleinen Teilchengrösse hergestellt werden, doch werden die besten Ergebnisse erhalten, wenn man die Formulierungen vermahlt, um die Teilchengrösse des suspendierten festen Teilchen zu verkleinern.

Die Buildersalze können so wie sie geliefert werden verwendet werden, es können aber auch die Buildersalze und die suspendierten festen Teilchen vermahlen oder teilweise vermahlen werden, bevor man sie mit dem nichtionischen Tensid vermischt. Das Vermahlen kann teilweise vor dem Vermischen erfolgen und man kann nach dem Vermischen

das Mahlen vollenden, oder man den ganzen Mahlgang nach dem Vermischen mit dem flüssigen Tensid durchführen. Die Formulierungen, die suspendierten Builder und feste Teilchen mit Grössen unter 100 Mikrometer enthalten, sind bevorzugt.

Die hochgradig bioabbaubaren propoxylierten ethoxylierten Fettalkoholnietenside der Erfindung können zur Formulierung von Polyphosphatbuildersalz, wenig Polyphosphatbuildersalz und überhaupt kein Polyphosphatbuildersalz enthaltenden Waschmitteln verwendet werden. Sie können auch als einziges oder hauptsächliches nichtionisches Tensid in wässrigen builderhaltigen oder nicht builderhaltigen Vollwaschmittelzusammensetzungen verwendet werden.