

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 582 608 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
09.07.1997 Patentblatt 1997/28

(21) Anmeldenummer: **92909170.0**

(22) Anmeldetag: **25.04.1992**

(51) Int Cl.⁶: **C11D 10/04, C11D 3/20**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP92/00913

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 92/19711 (12.11.1992 Gazette 1992/28)

(54) **FLÜSSIGWASCHMITTEL**

LIQUID WASHING AGENT

DETERGENTS LIQUIDES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR IT LI NL

(30) Priorität: **03.05.1991 DE 4114491**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.02.1994 Patentblatt 1994/07

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
40191 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **SCHWADTKE, Karl**
D-5090 Leverkusen 3 (DE)
• **SUNG, Eric**
D-4019 Monheim (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
• **EP-A- 0 033 111**
• **EP-A- 0 181 041**
• **EP-A- 0 403 948**
• **GB-A- 2 232 420**

EP 0 582 608 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Flüssige Waschmittel stellen gegenüber pulverförmigen Waschmitteln eine alternative Anbietungsform dar, wobei unter flüssigen Waschmitteln im folgenden gießbare Produkte ebenso wie Produkte mit pastenförmiger oder salbenartiger Konsistenz verstanden werden sollen. Die flüssigen Waschmittel haben im Vergleich zu pulverförmigen Waschmitteln einige Handhabungsvorteile und andere Leistungsschwerpunkte. Insbesondere lassen sich in flüssige Waschmittel größere Mengen an nichtionischen Tensiden als in pulverförmige Waschmittel einarbeiten, was den Vorteil einer größeren Wirksamkeit gegenüber öligen und fettigen Verschmutzungen hat.

Flüssige Waschmittel sind seit langem bekannt. Trotzdem ist es wünschenswert, nach weiteren Verbesserungen hinsichtlich der Waschleistung und hinsichtlich der Möglichkeit, die flüssigen Waschmittel unter weitgehender Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen herzustellen, zu suchen. Ein flüssiges Waschmittel, das universell bei Waschtemperaturen von 15 - 90 °C anwendbar und insbesondere zum Waschen hochempfindlicher Textilien geeignet ist, ist aus der Deutschen Patentanmeldung DE-A-39 20 480 bekannt. Es enthält anionische Tenside, nichtionische Tenside, Alkylglucoside, Seifen ungesättigter und gesättigter Fettsäuren, mehrwertigen Alkohol und Citronensäure in bestimmten Gewichtsverhältnissen. Dieses Waschmittel weiter zu verbessern, ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Flüssigwaschmittel, enthaltend anionische Tenside vom Typ der Sulfonate und Sulfate, nichtionische Tenside, Alkylglucoside, ein Gemisch aus Seifen ungesättigter und gesättigter Fettsäuren, mehrwertigen Alkoholen und Citronensäure bzw. Natriumcitrat, wobei das Mittel der vorliegenden Erfindung dadurch gekennzeichnet ist, daß es 10 bis 20 Gew.-% Citronensäure bzw. Natriumcitrat, berechnet als Citronensäure, 3 bis 10 Gew.-% Aniontenside vom Typ der Sulfonate und Sulfate enthält und der Oligomerisierungsgrad der verwendeten Alkylglucoside zwischen 1,10 und 1,45 liegt. Das Flüssigwaschmittel der DE-A-39 20 480 enthält zwar auch Citronensäure; allerdings ist der Citronensäuregehalt in den Mitteln der DE-A-39 20 480 sehr viel geringer; er liegt unter 2 Gew.-%. GB-A-2232420 betrifft extrem milde, streng anionensidfreie Flüssigwaschmittel mit transluzentem Erscheinungsbild. Diese können Citronensäure vorzugsweise in Mengen von 2 bis 5 Gew.-% enthalten. Durch den erfindungsgemäßen Gehalt an Citronensäure wird eine deutliche Verbesserung der Waschleistung gegenüber den bekannten Mitteln des Standes der Technik erreicht, so daß man entweder bei gleicher oder auch niedrigerer Dosierung bessere Waschergebnisse als mit Flüssigwaschmitteln des Standes der Technik erzielt, oder wobei man andererseits durch eine wesentlich geringere Dosierung des erfindungsgemäßen Waschmittels eine gleichgute Waschleistung erzielen kann.

Als anionische Tenside kommen für die erfindungsgemäßen Waschmittel Tenside vom Typ der Sulfonate und insbesondere der Sulfate in Frage. Geeignete Sulfate sind Schwefelsäuremonoester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, wie beispielsweise Lauryl-, Myristyl- oder Cetylalkohol und der aus Kokosöl, Palm- und Palmkernöl sowie Talg gewonnenen Fettalkoholgemische, die zusätzlich noch Anteile an ungesättigten Alkoholen, z.B. Oleylalkohol, enthalten können. Eine bevorzugte Verwendung finden dabei Gemische, in denen die Anteile der Alkylreste zu 50 bis 70 Gew.-% auf C₁₂, zu 18 bis 30 Gew.-% auf C₁₄, zu 5 bis 15 Gew.-% auf C₁₆, unter 3 Gew.-% auf C₁₀ und unter 10 Gew.-% auf C₁₈ verteilt sind. Der Anteil an diesen anionischen Tensiden in den erfindungsgemäßen Mitteln liegt bei 3 bis 10 Gew.-%.

Nichtionische Tenside im Sinne der vorliegenden Patentanmeldung sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 10 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an primären C₁₂-bis C₁₈-Fettalkohol und deren Gemische wie Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol. Oxoalkohol-Ethoxylate sind gleichfalls geeignet, jedoch aufgrund ihrer Herstellung aus fossilen Rohstoffen weniger bevorzugt. Die genannten nichtionischen Tenside können in den erfindungsgemäßen Mitteln zu 15 bis 30 Gew.-% enthalten sein. In diesem Anteil sind die ebenfalls zu den nichtionischen Tensiden zählenden Alkylglucoside nicht enthalten.

Als Alkylglucoside, die in dem erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel ebenfalls enthalten sind, eignen sich insbesondere Glucoside mit einem C₈- bis C₂₂-Alkylrest, vorzugsweise mit einem im wesentlichen aus C₁₂ bis C₁₈ bestehenden Alkylrest, der sich von Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- und Stearylalkohol sowie von technischen Fraktionen, die vorzugsweise gesättigte Alkohole enthalten, ableitet. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Alkylglucosiden, deren Alkylrest zu 50 bis 70 Gew.-% C₁₂ und 18 bis 30 Gew.-% C₁₄ enthält. Der Oligomerisierungsgrad (D.P.) der in den erfindungsgemäßen Waschmitteln verwendeten Alkylglucosiden liegt zwischen 1,10 und 1,45.

Ein wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittels ist ein Gemisch aus Seifen ungesättigter und gesättigter Fettsäuren. Die Fettsäuren haben 12 bis 18 Kohlenstoffatome. Ein bevorzugt verwendetes Seifengemisch wird aus Natriumoleat und den Natriumsalzen der gesättigten C₁₂-bis C₁₆-Fettsäuregemische gebildet. Der Anteil an C₁₂- bis C₁₄-Fettsäuren beträgt zweckmäßigerweise mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 75 Gew.-% (gerechnet als Fettsäure). Geeignet hierfür sind z.B. Kokosfettsäuren, von denen die Anteile mit 10 und weniger C-Atomen weitgehend abgetrennt sind. Wie bei technischen Fettsäureschnitten üblich, können die Ölsäure sowie die Kokosfettsäure noch gewisse Anteile an Stearinsäure enthalten, jedoch soll deren Anteil, bezogen auf seifenbildende Fettsäuren, höchstens 25 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 20 Gew.-% betragen. Ebenso bevorzugt ist ein Seifengemisch aus Natriumoleat und dem Natriumsalz der Laurinsäure. Das Gewichtsverhältnis von gesättigter zu ungesättigter Fettsäure beträgt vorzugsweise etwa 2:1 bis 1:2.

Als Lösungsmittel enthalten die erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel neben Wasser wenigstens einen mehrwertigen Alkohol. Als mehrwertiger Alkohol kann 1,2-Propandiol oder vorzugsweise Glycerin verwendet werden. Daneben kann das Flüssigwaschmittel gemäß der vorliegenden Erfindung auch noch einwertigen Alkohol, vorzugsweise Ethanol enthalten.

Erfindungswesentlicher Bestandteil der vorliegenden Flüssigwaschmittel ist der hohe Gehalt an Citronensäure, bzw. an Natriumcitrat, der 10 bis 20 Gew.-%, berechnet als Citronensäure ausmacht. Bevorzugte Flüssigwaschmittel enthalten 12 bis 18 Gew.-% Citronensäure oder Natriumcitrat, berechnet als Citronensäure. Daß durch den um ein vielfaches höhere Citronensäuregehalt gegenüber den Mitteln des Standes der Technik eine drastische Steigerung des Waschergebnisses zu bewirken ist, ist für den Fachmann nicht vorhersehbar. Man kann daher mit dem erfindungsgemäßen Waschmittel bei gleicher oder auch bei niedrigerer Dosierung als mit dem Mitteln des Standes der Technik bessere Waschergebnisse erzielen oder durch deutlich geringere Dosierung ein vergleichbares Waschergebnis erzielen.

Erfindungsgemäße Waschmittel haben insbesondere die folgende Zusammensetzung:

- 4 bis 6 Gew.-% anionisches Tensid, vorzugsweise Fettalkylsulfate in Form der Natriumsalze,
- 18 bis 28 Gew.-% nichtionisches Tensid, vorzugsweise Fettalkoholethoxylate,
- 1 bis 4 Gew.-% Alkylglucosid der Formel $RO(G)_x$, in der R einen Fettalkylrest, G eine Glukoseeinheit und x einen Wert von 1,10 bis 1,45 bedeutet,
- 5 bis 10 Gew.-% mehrwertigen Alkohol,
- 12 bis 18 Gew.-% Citronensäure bzw. Na-citrat, berechnet als Citronensäure

Rest Wasser und übliche Waschmittelinhaltsstoffe in geringen Mengen.

Übliche Waschmittelinhaltsstoffe sind beispielsweise optische Aufheller, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Farbstoffe, Duftstoffe und Komplexbildner. Ferner können Schauminihibitoren zugegen sein, beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, mikrokristalline Wachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Mit Vorteil können auch Gemische verschiedener Schauminihibitoren verwendet werden, z.B. solche aus Silikon, Paraffinen oder Wachsen.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel haben bei Raumtemperaturen flüssige bis pastöse Konsistenz. Pastöse Waschmittel lassen sich bei erhöhter Temperatur beispielsweise bei 70 °C in flüssigem Zustand unter Verwendung von Aggregaten für die Herstellung von Flüssigprodukten herstellen. Nach Abkühlung nehmen derartige Produkte eine lagerstabile pastöse Konsistenz an.

Sie lassen sich beispielsweise aus Tuben leicht ausdrücken und haben eine sehr gute Löslichkeit. Die Bestandteile der erfindungsgemäßen Waschmittel sind weitgehend oder vollständig aus nachwachsenden Rohstoffen herstellbar und biologisch leicht abbaubar.

Beispiele

Die folgenden Waschversuche wurden mit einem bekannten Flüssigwaschmittel des Standes der Technik A und einem erfindungsgemäßen Waschmittel B durchgeführt. Die Waschmittel hatten die folgende Zusammensetzung:

Tabelle 1

Zusammensetzung Waschmittel Gew.-%	A	B
Kokosalkylsulfat-Na	4,5	5,0
Kokosalkohol + 7 Mol Ethylenoxid	12,0	25,0
C _{12/14} -Alkylglucosid-1,4	1,5	1,5
Laurinsäure-Na	8,0	8,0
Palmkernsäure-Na	6,0	6,0
Glycerin	5,0	7,0
Zitronensäure	0,5	15,0
Natronlauge	2,6	1,5
Ethanol	6,0	-
Protease	0,5	0,5

EP 0 582 608 B1

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Zusammensetzung Waschmittel Gew.-%	A	B
Amylase	0,05	0,05
Rest: Wasser, Farbstoff, Duftstoff, optischer Aufheller, Viskositätsregulator		

5
10
15
Das flüssige Waschmittel A wurde in einem 1-Gang-Waschprogramm bei 60 °C in einer automatischen Trommelwaschmaschine (Typ AEG-LAVA 670) bei einer Wasserhärte von 16 °C mit dem pastenförmigen Waschmittel B verglichen. Auf 18 Liter Waschwasser wurde Waschmittel A mit 120 Gramm und Waschmittel B mit 92,5 Gramm dosiert. Gewaschen wurden, zusammen mit 3,5 kg normal verschmutzter Haushaltswäsche, Prüftextilien aus Baumwolle, veredelt, und aus Polyester/Baumwolle, veredelt, jeweils mit künstlichen und natürlichen Anschmutzungen versehen. Die Auswertung des Waschergebnisses erfolgte durch Ermittlung des Farbabstandes dE (w) im Prüfgerät Minolta CR-200. Man erhielt dabei die in den Tabellen 2 und 3 aufgeführten Waschergebnisse, wobei für den Farbabstand die Komplementärwerte zum Ausgangswert (AW) angegeben werden, so daß der höhere Wert die bessere Waschleistung bedeutet.

Tabelle 2,

20

Baumwolle, veredelt						
zu AW	Lippenstift	Make up	Wimperntusche	Rotwein	Tee	Waldbeere
Waschmittel A	27,7	38,6	21,7	13,8	4,4	31,7
Waschmittel B	34,3	39,7	41,3	19,9	6,8	38,9

25

Tabelle 3,

30

Polyester/Baumwolle, veredelt						
zu AW	Lippenstift	Make up	Wimperntusche	Rotwein	Tee	Waldbeere
Waschmittel A	8,5	33,4	26,0	15,9	4,4	36,4
Waschmittel B	13,7	36,5	32,1	18,5	5,7	39,6

35

35
40
In allen Fällen führte das erfindungsgemäße Waschmittel B zu den besseren Ergebnissen. Auch wenn von dem erfindungsgemäßen Waschmittel nur 60 g gegenüber 120 g des Waschmittels des Standes der Technik dosiert wurden, erhielt man mit dem erfindungsgemäßen Waschmittel die tendenziell besseren Waschergebnisse und zwar für alle geprüften Anschmutzungsarten (Hautfett/Pigment, enzylspezifische Anschmutzungen, bleichbare Anschmutzungen und Kosmetik-Anschmutzungen).

Patentansprüche

- 45
50
55
1. Flüssigwaschmittel enthaltend anionische Tenside vom Typ der Sulfonate und Sulfate, nichtionische Tenside, Alkylglucoside, ein Gemisch aus Seifen ungesättigter und gesättigter Fettsäuren, mehrwertigen Alkohol und Citronensäure bzw. Natrium, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 20 Gew.-% Citronensäure bzw. Natriumcitrat, berechnet als Citronensäure, 3 bis 10 Gew.-% Aniontenside vom Typ der Sulfonate und Sulfate enthält und der Oligomerisierungsgrad der verwendeten Alkylglucoside zwischen 1,10 und 1,45 liegt.
 2. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 12 bis 18 Gew.-% Citronensäure bzw. Natriumcitrat, berechnet als Citronensäure enthält.
 3. Waschmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als mehrwertigen Alkohol Glycerin enthält.
 4. Waschmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es
4 bis 6 Gew.-% anionisches Tensid, vorzugsweise Fettalkylsulfate in Form der Natriumsalze,

EP 0 582 608 B1

- 18 bis 28 Gew.-% nichtionisches Tensid, vorzugsweise Fettalkoholethoxylate,
- 1 bis 4 Gew.-% Alkylglucosid der Formel $RO(G)_x$, in der R einen Alkylrest, G eine Glucoseeinheit und x einen Wert von 1,10 bis 1,45 bedeutet,
- 5
- 5 bis 10 Gew.-% mehrwertigen Alkohol,
- 12 bis 18 Gew.-% Citronensäure bzw. Na-Citrat, berechnet als Citronensäure,
- 10
- Rest Wasser und übliche Waschmittelinhaltsstoffe in geringen Mengen enthält.

Claims

- 15
1. A liquid detergent containing anionic surfactants of the sulfonate and sulfate types, nonionic surfactants, alkyl glucosides, a mixture of soaps of unsaturated and saturated fatty acids, polyhydric alcohol and citric acid or sodium, characterized in that it contains 10 to 20% by weight of citric acid or sodium citrate, expressed as citric acid, and 3 to 10% by weight of anionic surfactants of the sulfonate and sulfate types and in that the degree of oligomerization of the alkyl glucosides used is between 1.10 and 1.45.
- 20
2. A detergent as claimed in claim 1, characterized in that it contains 12 to 18% by weight of citric acid or sodium citrate, expressed as citric acid.
- 25
3. A detergent as claimed in claim 1 or 2, characterized in that it contains glycerol as the polyhydric alcohol.
- 25
4. A detergent as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that it contains
- 4 to 6% by weight of anionic surfactant, preferably fatty alkyl sulfates in the form of the sodium salts,
- 30
- 18 to 28% by weight of nonionic surfactant, preferably fatty alcohol ethoxylates,
- 1 to 4% by weight of alkyl glucoside corresponding to the formula $RO(G)_x$, in which R is an alkyl radical, G is a glucose unit and x has a value of 1.10 to 1.45,
- 35
- 5 to 10% by weight of polyhydric alcohol,
- 12 to 18% by weight of citric acid or Na citrate, expressed as citric acid,
- remainder water and typical detergent ingredients in small quantities.
- 40

Revendications

- 45
1. Produit de lavage liquide contenant des tensioactifs anioniques du type des sulfonates et sulfates, des tensioactifs non ioniques, des alkylglucosides, un mélange de savons, d'acides gras insaturés et saturés, des polyols et de l'acide citrique ou du citrate de sodium, caractérisé en ce qu'il contient 10 à 20 % en poids d'acide citrique ou de citrate de sodium, calculé sous forme d'acide citrique, 3 à 10 % en poids de tensioactifs anioniques du type des sulfonates et des sulfates et que le degré d'oligomérisation des alkylglucosides utilisés est compris entre 1,10 et 1,45.
- 50
2. Produit de lavage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient 12 à 18 % en poids d'acide citrique ou de citrate de sodium, calculés sous forme d'acide citrique.
- 55
3. Produit de lavage selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il contient de la glycérine comme polyol.

EP 0 582 608 B1

4. Produit de lavage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient :

5 4 à 6 % en poids de tensioactif anionique, de préférence des sulfates d'alkyle gras sous forme de sels de sodium,

18 à 28 % en poids d'un tensioactif non ionique, de préférence des éthoxylates d'alcool gras,

1 à 4 % en poids d'alkyloglucoside de formule $RO(G)_x$, où R est un radical alkyle gras, G est une unité glucose et x a une valeur de 1,10 à 1,45,

5 à 10 % en poids d'un polyol,

10 12 à 18 % en poids d'acide citrique ou de citrate de Na calculé sous forme d'acide citrique,

le radical est de l'eau et des constituants habituels des produits de lavage en faibles quantités.

15

20

25

30

35

40

45

50

55