

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **79103371.5**

⑤ Int. Cl.³: **C 11 D 3/37**

⑳ Anmeldetag: **10.09.79**

③① Priorität: **16.09.78 DE 2840463**

⑦① Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Postfach 1100, D-4000 Düsseldorf 1 (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **02.04.80**
Patentblatt 80/7

⑦② Erfinder: **Kiewert, Eva, Dr., Itterstrasse 30, D-4000
Düsseldorf 13 (DE)**
Erfinder: **Disch, Karlheinz, Dr., Holbeinstrasse 10,
D-5657 Haan (DE)**
Erfinder: **Wegner, Jürg, Dr., Siegfriedstrasse 21,
D-4000 Düsseldorf 11 (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR IT NL**

⑤④ **Flüssiges Reinigungsmittel für harte Oberflächen.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein wäßriges Reinigungsmittel für harte Oberflächen mit einem Gehalt an Tensiden oder Tensidgemischen, organischen und/oder anorganischen Gerüstsubstanzen, gegebenenfalls wasserlöslichen Lösungsmitteln oder Lösungsvermittlern und organischen Polymeren, die aus wasserlöslichen Polyethylenglycolen mit einem Molekulargewicht zwischen 300 000 und 4 000 000 bestehen.

EP 0 009 193 A1

Düsseldorf, den 14. September 1978
Henkelstraße 67

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr.Wf/Sv

P a t e n t a n m e l d u n g

D 5857

"Flüssiges Reinigungsmittel für harte Oberflächen"

- Moderne Fertigbauweisen, pflegeleichte Küchen-, Badezimmer- und Kellereinrichtungen, kunststofffurnierte Möbel, die zunehmende Ausstattung der Haushalte mit Tiefkühltruhen, Kühlschränken, Wasch- und Geschirrspülmaschinen, d. h. Geräten mit emaillierten oder kunststoffbeschichteten großflächigen Metallwänden haben die Nachfrage nach flüssigen Allzweckreinigungsmitteln für die Anwendung im Haushalt in den letzten Jahren stark ansteigen lassen.
- 5
- 10 Aber auch in Gewerbebetrieben hat die Anwendung derartiger Mittel zunehmend an Bedeutung gewonnen. Dabei wird eine möglichst einfache und problemlose Anwendbarkeit gefordert. Meist werden die Mittel als vorzugsweise wäßrige Konzentrate in den Handel gebracht. Sie lassen sich
- 15 verdünnt oder unverdünnt auf ein feuchtes saugfähiges Tuch beliebiger Beschaffenheit oder einen Schwamm aufbringen, mit dem dann die harten Oberflächen aus Metall, lackiertem Holz, Kunststoff, keramischen Erzeugnissen wie Porzellan, Fliesen, Kacheln und dergleichen abgewischt und dadurch Staub, Fettschmutz und Flecken entfernt werden. Dabei wird gewünscht, daß diese Oberflächenbehandlung keine Reinigungsmittelflecken und -streifen
- 20

zurückläßt und keine Nachbehandlung mit einem mit klarem Wasser getränkten, feuchten Tuch erfordert.

Vom Markt her und aus der Literatur sind bereits zahlreiche derartige Reinigungsmittel bekannt. Darüber hinaus
5 ist auch aus der Patentliteratur bekannt, diesen Reinigungsmitteln zur Verstärkung ihrer Reinigungskraft verschiedene Polymere zuzusetzen.

Aus der DE-AS 10 51 440 sind flüssige Reinigungsmittel bekannt, die für alle Zwecke, insbesondere jedoch zum
10 Waschen von Textilien, eingesetzt werden und zur Steigerung des Schmutztragevermögens unter anderem wasserlösliche Cellulose- oder Stärkederivate oder auch wasserlösliche oder kolloidal lösliche Polymerisate, wie Polyvinylpyrrolidon, enthalten können.

15 Aus der AT-PS 2 78 216 sind flüssige Reinigungsmittel bekannt, die ebenfalls wasserlösliche hochmolekulare Substanzen als Schmutzträger enthalten können. Als Beispiele werden wasserlösliche Salze der Polyacrylsäure und auch
20 wasserlösliche Derivate der Cellulose wie Carboxymethylcellulose genannt.

Aus der US-PS 35 91 509 sind flüssige Allzweckreiniger bekannt, die neben wasserlöslichen synthetischen oberflächenaktiven Substanzen, organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls wasserlöslichen Gerüstsubstanzen eine
25 ringe Menge einer speziellen wasserlöslichen Carboxymethylcellulose, nämlich einer solchen mit einem Substitutionsgrad von etwa 1 bis etwa 2 und einem Polymerisationsgrad von etwa 1000 bis etwa 3000 sowie Wasser enthalten.

Aus der DE-OS 26 10 995 sind flüssige gerüststoffhaltige Reinigungsmittel für harte Oberflächen mit geringen Mengen an Tensiden in Kombination mit geringen Mengen eines Gemisches aus Polyvinylalkohol und/oder Polyvinylpyrrolidon und Polysaccharidsalz bekannt, die ebenfalls ein verbessertes Schmutzentfernungsvermögen aufweisen sollen.

Schließlich sind noch aus der DE-AS 27 09 690 flüssige Reinigungsmittel für harte Oberflächen bekannt, die ebenfalls reinigungsverstärkende Zusätze an wasserlöslichen hochmolekularen Substanzen, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon und Carboxymethylcellulose, enthalten können.

Keiner der vorstehend genannten polymeren Reinigungsverstärker genügt voll den Ansprüchen, die der Verbraucher heute an ein flüssiges Reinigungsmittel für harte Oberflächen stellt. So erklärt sich auch, daß diese teilweise schon lange bekannten Polymeren keine nennenswerte Bedeutung als Zusätze zu den in großen Mengen verwendeten Haushaltsreinigern erlangten. Einige Nachteile dieser bekannten Polymeren sind z. B. unzureichende Löslichkeit, zu starke Verdickungswirkung oder Rückstands-, d. h. Schlieren- oder Filmbildung bei der Anwendung der Mittel, wenn diese Polymere in den Mengen enthalten, die zu einer Reinigungsverstärkung notwendig ist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man zu einer völlig unerwarteten Steigerung der Reinigungsleistung flüssiger Reinigungsmittel für harte Oberflächen kommt, wenn man anstelle der bekannten Zusätze an schmutztragenden Verbindungen wesentlich geringere Mengen an Polyethylenglycolen mit einem bestimmten Molgewicht zusetzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein flüssiges Reinigungsmittel für harte Oberflächen in Form verdünnter, vorzugsweise wäßriger Lösungen mit einem Gehalt an an-ionischen, nichtionischen oder kationischen Tensiden oder
5 geeigneten Gemischen daraus, organischen und/oder anorganischen Gerüstsubstanzen, gegebenenfalls wasserlöslichen Lösungsmitteln oder Lösungsvermittlern sowie sonstigen üblichen Bestandteilen derartiger Reinigungsmittel und organischen Polymeren, das dadurch gekennzeichnet ist,
10 daß man als organische Polymere 0,05 bis 0,5, vorzugsweise 0,08 bis 0,4 Gew.-% wasserlösliche Polyethylenglycole mit einem Molgewicht zwischen 300.000 und 4.000.000, vorzugsweise zwischen 500.000 und 1.000.000 einsetzt. Bei diesen Einsatzmengen, die eine unerwartete Reinigungsverstärkung
15 bewirken, ist keiner der oben genannten Nachteile der bekannten Polymeren zu beobachten.

Die genannten Polyethylenglycole werden in bekannter Weise dadurch hergestellt, daß man Ethylenglycole in bekannter Weise einem Polykondensationsprozeß unterwirft.
20 Man kann sie auch als Kondensationspolymere des Ethylenoxids mit Ethylenglycol oder Wasser auffassen. Sie besitzen die allgemeine Formel $\text{HO}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$, wobei n im Falle der erfindungsgemäß eingesetzten Polyethylenglycole zwischen 4800 und 64.600 variieren kann.

25 Derartige Polymere sind auch im Handel erhältlich und werden von der Firma Union Carbon Carbide Corporation (UCC) unter dem Namen "POLYOX[®]" vertrieben.

Es können praktisch alle üblichen Tenside und Gemische von Tensiden eingesetzt werden, die im Molekül wenigstens
30 einen hydrophoben organischen Rest und einen wasserlöslich machenden anionischen, nichtionischen oder kationischen Rest enthalten. Bei dem hydrophoben Rest handelt es sich meist um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit
8 - 26, vorzugsweise 10 - 22 und insbesondere 12 - 18

C-Atomen oder um einen alkylaromatischen Rest mit 6 - 18, vorzugsweise 8 - 16 aliphatischen C-Atomen. Bei den Tensidgemischen wäre die bekannte Unverträglichkeit der meisten anionischen und kationischen Tenside miteinander zu
5 beachten.

Bevorzugt verwendet man in Mengen von 1 - 30 Gew.-% Tenside aus der Gruppe der synthetischen anionischen Tenside, der Seifen und der nichtionischen Tenside und deren Gemische. Besonders bevorzugt sind Tensidkombi-
10 nationen aus anionischen Tensiden aus der Gruppe der Sulfonat- und Sulfattenside und den nichtionischen Tensiden vom Typ der ethoxylierten Alkanole, Alkenole und Alkylphenole. Als weitere Komponente kann eine Seife enthalten sein.

15 Wegen der geringen Menge an den erfindungsgemäß verwendeten Polymeren beträgt das Gewichtsverhältnis der Gesamtensidmenge zu dem Polymeren mindestens 10 : 1, insbesondere mindestens 20 : 1.

Als anionische Tenside sind z. B. Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren, gegebenenfalls auch aus Harz- oder Naphthensäuren brauchbar. Geeignete synthetische anionische Tenside sind solche vom Typ der Sulfonate, Sulfate und der synthetischen Carboxylate.

Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate (C_{9-15} -Alkyl), Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsgruppe erhält, in Betracht. Weiter eignen sich Alkansulfonate, die aus Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxydation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation bzw. durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind. Weitere brauchbare Tenside vom Sulfonattyp sind die Ester von α -Sulfofettsäuren, z. B. die α -Sulfonsäuren aus hydrierten Methyl- oder Ethylestern der Cocos-, Palmkern- oder Talgfettsäure.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester primärer Alkohole (z. B. aus Cocosfettalkoholen, Talgfettalkoholen oder Oleylalkohol) und diejenigen sekundärer Alkohole. Weiterhin eignen sich sulfatierte Fettsäurealkanolamide, Fettsäuremonoglyceride oder Umsetzungsprodukte von 1 - 4 Mol Ethylenoxid mit primären oder sekundären Fettalkoholen oder Alkylphenolen.

Weitere geeignete anionische Tenside sind die Fettsäure-ester bzw. -amide von Hydroxy- oder Amino-carbonsäuren bzw. -sulfonsäuren, wie z. B. die Fettsäuresarcoside, -glycolate, -lactate, -tauride oder -isethionate.

- 5 Die anionischen Tenside können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen. Die Natriumsalze werden meist aus Kostengründen bevorzugt.
- 10 Als nichtionische Tenside sind Anlagerungsprodukte von 4 - 40, vorzugsweise 4 - 20 Mol Ethylenoxid oder Ethylenoxid und Propylenoxid an 1 Mol Fettalkohol, Alkandiol, Alkylphenol, Fettsäure, Fettamin, Fettsäureamid oder Alkansulfonamid verwendbar. Besonders wichtig sind die
- 15 Anlagerungsprodukte von 5 - 16 Mol Ethylenoxid oder Ethylen- und Propylenoxid an Cocos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol oder an sekundäre Alkohole mit 8 - 18, vorzugsweise 12 - 18 C-Atomen, sowie an Mono- oder Dialkylphenole mit 6 - 14 C-Atomen in den Alkylresten. Neben
- 20 diesen wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglycolether mit 1 - 4 Ethylenglycoletherresten im Molekül von Interesse, insbesondere, wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden.
- 25 Weiterhin sind als nichtionische Tenside die wasserlöslichen, 20 - 250 Ethylenglycolethergruppen und 10 - 100 Propylenglycolethergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Polypropylenoxid, Alkylendiaminpoly-propylenglycol und Alkylpolypropylenglycole mit
- 30 1 - 10 C-Atomen in der Alkylkette brauchbar, in denen die Polypropylenglycolkette als hydrophober Rest fungiert.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide sind verwendbar. Typische Vertreter sind beispielsweise die Verbindungen N-Dodecyl-N,N-dimethylaminoxid, N-Tetradecyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, N-Hexadecyl-N,N-bis-
5 (2,3-dihydroxypropyl)-aminoxid.

Die kationischen Tenside enthalten wenigstens eine hydrophobe und wenigstens eine basische, gegebenenfalls als Salz vorliegende wasserlöslich machende Gruppe. Bei der hydrophoben Gruppe handelt es sich um eine aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffgruppe
10 mit vorzugsweise 10 - 22 C-Atomen oder um eine alkyl- bzw. cycloalkylaromatische Gruppe mit vorzugsweise 8 - 16 aliphatischen C-Atomen. Als basische Gruppen kommen in erster Linie basische Stickstoffatome in Frage, die auch
15 mehrfach in einem Tensidmolekül vorhanden sein können; bevorzugt handelt es sich um quartäre Ammoniumverbindungen wie beispielsweise N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammoniummethosulfat, N-Hexadecyl- bzw. N-Octadecyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid, N,N-Dicocosalkyl-N,N-dimethylammonium-
20 chlorid, N-Dodecyl-N,N-dimethyl-N-benzylammoniumbromid, das Umsetzungsprodukt von 1 Mol Talgalkylamin mit 10 Mol Ethylenoxid, N-Dodecyl-N,N',N'-trimethyl-1,3-diaminopropan, N-Hexadecylpyridiniumchlorid.

Die genannten Stickstoffverbindungen lassen sich durch
25 entsprechende Verbindungen mit quartärem Phosphoratom oder mit tertiärem Schwefelatom ersetzen.

Für die erfindungsgemäßen flüssigen Reinigungsmittel werden als Gerüstsubstanzen in ihrer Gesamtheit alkalisch reagierende anorganische oder organische Verbindungen,
30 insbesondere anorganische oder organische Komplexbildner verwendet, die bevorzugt in Form ihrer Alkali- oder Aminsalze, insbesondere der Kaliumsalze vorliegen. Zu den Gerüstsubstanzen zählen hier auch die Alkalihydroxide, von denen bevorzugt das Kaliumhydroxid eingesetzt wird. /9

Als anorganische komplexbildende Gerüstsubstanzen eignen sich besonders die alkalisch reagierenden Polyphosphate, insbesondere die Tripolyphosphate sowie die Pyrophosphate. Sie können ganz oder teilweise durch organische Komplex-

5 bildner ersetzt werden. Weitere erfindungsgemäß brauchbare anorganische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise Dicarbonate, Carbonate, Borate, Silikate oder Orthophosphate der Alkalien.

Zu den organischen Komplexbildnern vom Typ der Aminopolycarbonsäuren gehören unter anderem die Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylen-diamintriessigsäure und Polyalkylen-polyamin-N-polycarbonsäuren. Als Beispiele für Di- und Polyphosphonsäuren seien genannt: Methylendiphosphonsäure, 1-Hydroxy-

15 ethan-1,1-diphosphonsäure, Propan-1,2,3-triphosphonsäure, Butan-1,2,3,4-tetraphosphonsäure, Polyvinylphosphonsäure, Mischpolymerisate aus Vinylphosphonsäure und Acrylsäure, Ethan-1,2, dicarboxy-1,2-diphosphonsäure, Ethan-1,2-dicarboxy-1,2-dihydroxy-diphosphonsäure, Phosphonobernsteinsäure, 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotri-(methyl-

20 ethylenphosphonsäure), Methyl-amino- oder Ethylamino-di(methylenphosphonsäure) sowie Ethylendiamin-tetra-(methylenphosphonsäure).

In jüngerer Zeit sind in der Literatur verschiedenste,

25 meist N- oder P-freie Polycarbonsäuren als Gerüstsubstanzen vorgeschlagen worden, wobei es sich vielfach, wenn auch nicht ausschließlich, um Carboxylgruppen enthaltende Polymerisate handelt. Eine große Zahl dieser Polycarbonsäuren besitzen ein Komplexbildungsvermögen für

30 Calcium. Hierzu gehören z. B. Citronensäure, Weinsäure, Benzolhexacarbonsäure, Tetrahydrofurantetracarbonsäure usw.

Da Reinigungsmittel für den Haushalt im allgemeinen fast neutral bis schwach alkalisch eingestellt sind, d. h. ihre wäßrigen Gebrauchslösungen bei Anwendungskonzentrationen von 2 - 20, vorzugsweise von 5 - 15 g/l Wasser oder wäß-
5 riger Lösung einen pH-Wert im Bereich von 7,0 - 10,5, vorzugsweise 7,5 - 9,5, besitzen, kann zur Regulierung des pH-Wertes ein Zusatz saurer oder alkalischer Komponenten erforderlich sein.

Als saure Substanzen eignen sich übliche anorganische
10 oder organische Säuren oder saure Salze, wie beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Bisulfate der Alkalien, Aminosulfonsäure, Phosphorsäure oder andere Säuren des Phosphors, insbesondere die anhydrischen Säuren des Phosphors bzw. deren saure Salze oder deren sauer reagierende
15 feste Verbindungen mit Harnstoff oder anderen niederen Carbonsäureamiden, Teilamide der Phosphorsäuren oder der anhydrischen Phosphorsäure, Citronensäure, Weinsäure, Milchsäure und dergleichen.

Sofern der Gehalt an alkalischen Gerüstsubstanzen nicht
20 zur Regulierung des pH-Wertes ausreicht, können auch noch alkalisch wirkende organische oder anorganische Verbindungen wie Alkanolamine, nämlich Mono-, Di- oder Triethanolamin oder Ammoniak zugesetzt werden.

Außerdem kann man an sich bekannte Lösungsvermittler ein-
25 arbeiten, wozu außer den wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln wie insbesondere niedermolekularen aliphatischen Alkoholen mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen auch die sogenannten hydrotropen Stoffe vom Typ der niederen Alkyl-arylsulfonate beispielsweise Toluol-, Xylol- oder Cumol-
30 sulfonat gehören. Sie können auch in Form ihrer Natrium- und/oder Kalium- und/oder Alkylaminosalze vorliegen. Als Lösungsvermittler sind weiterhin wasserlösliche organische Lösungsmittel verwendbar, insbesondere solche mit Siedepunkten oberhalb von 75 °C wie beispielsweise die Ether

aus gleich- oder verschiedenartigen mehrwertigen Alkoholen oder die Teilether aus mehrwertigen Alkoholen. Hierzu gehören beispielsweise Di- oder Triethylenglycolpolyglycerine sowie die Teilether aus Ethylenglycol, Propylen-
5 glycol, Butylenglycol oder Glycerin mit aliphatischen, 1 - 4 Kohlenstoffatome im Molekül enthaltenden einwertigen Alkoholen.

Als wasserlösliche oder mit Wasser emulgierbare organische
10 Lösungsmittel kommen auch Ketone, wie Aceton, Methyl-ethylketon sowie aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und chlorierte Kohlenwasserstoffe, ferner die Terpenalkohole in Betracht.

Zur Regulierung der Viskosität empfiehlt sich gegebenenfalls ein Zusatz von höheren Polyglycolethern mit Molgewichten bis etwa 600 oder Polyglycerin. Weiterhin empfiehlt sich zur Regulierung der Viskosität ein Zusatz
15 an Natriumchlorid und/oder Harnstoff.

Außerdem können die beanspruchten Mittel Zusätze an Farb- und Duftstoffen, Konservierungsmitteln und gewünschtenfalls auch antimikrobiell wirksamen Mitteln beliebiger Art
20 enthalten.

Als zu verwendende antimikrobielle Wirkstoffe kommen solche Verbindungen in Betracht, die in den erfindungsgemäßen
25 flüssigen Mitteln stabil und wirksam sind. Dabei handelt es sich um phenolische Verbindungen vom Typ der halogenierten Phenole mit 1 - 5 Halogensubstituenten, insbesondere chlorierte Phenole; Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- und Phenylphenole mit 1 - 12 Kohlenstoffatomen in den Alkyl-
30 resten und mit 1 - 4 Halogensubstituenten, insbesondere Chlor und Brom im Molekül; Alkylen-bisphenole, insbeson-

dere durch 2 - 6 Halogenatome und gegebenenfalls niedere Alkyl- oder Trifluormethylgruppen substituierte Derivate, mit einem Alkylenbrückenglied mit 1 - 10 Kohlenstoffatomen; Hydroxybenzoesäuren bzw. deren Ester und Amido, insbeson-
5 dere Anilide, die im Benzoessäure- und/oder Anilinrest, insbesondere auch 2 oder 3 Halogenatome und/oder Tri-
fluormethylgruppen substituiert sein können; Orthophen-
oxyphenole, die durch 1 - 7, vorzugsweise 2 - 5 Halogen-
atome und/oder die Hydroxyl-, Cyano-, Methoxycarbonyl-
10 und Carboxylgruppe oder niederes Alkyl substituiert sein
können. Besonders bevorzugte antimikrobielle Wirkstoffe
vom Phenyltyp sind z. B. O-Phenylphenol, 2-Phenylphenol,
2-Hydroxy-2',4,4'-trichlordiphenylether, 3,4',5-Tribrom-
salicylanilid und 3,3',5,5',6,6'-Hexachloro-2,2'-dihydro-
15 xy-diphenylmethan.

Weitere brauchbare antimikrobielle Wirkstoffe sind die sowohl durch Brom als auch durch die Nitrogruppe substi-
tuierten niederen Alkohole bzw. Dirole mit 3 - 5 Kohlen-
stoffatomen wie z. B. die Verbindungen 2-Brom-2-nitro-
20 propandiol-1,3, 1-Brom-1-nitro-3,3,3-trichlorpropanol,
2,2-Brom-2-nitro-butanol-1.

Ferner eignen sich auch Bis-diguanide wie z. B. das
1,6-Bis-(p-chlorphenyldiguanido)-hexan in der Form des
Hydrochlorids, Acetats oder Gluconats sowie auch N,N'-di-
25 substituierte 2-Thion-tetrahydro-1,3,5-thiadiazine wie
z. B. das 3,5-Dimethyl-, 3,5-Diallyl-, 3-Benzyl-5-methyl-
und insbesondere das 3-Benzyl-5-carboxymethyl-tetrahydro-
1,3,5-thiadiazin als zusätzliche antimikrobielle Wirk-
stoffe.

30 Bevorzugt können Formaldehyd-Aminoalkohol-Kondensations-
produkte zum Einsatz kommen. Die Produkte werden durch Um-
setzung einer wäßrigen Lösung von Formaldehyd mit Amino-
alkoholen, z. B. 2-Aminoethanol, 1-Amino-2-propanol, 2-

Aminoiso-butanol, 2(2'-Aminoethyl)-aminoethanol hergestellt.

- Darüber hinaus kann es für weitere Anwendungsbereiche vorteilhaft sein, zusätzlich noch weitere antimikrobiell
- 5 wirksame Substanzen etwa vom Typ der quaternären Ammoniumverbindungen, beispielsweise ein Benzylalkyldimethylammoniumchlorid zuzusetzen.

V e r s u c h e

- Zum Nachweis der Vorteile der erfindungsgemäßen gegenüber den bekannten Reinigungsmitteln für harte Oberflächen wurden Vergleiche hinsichtlich ihres Reinigungs-
- 10 vermögens und ihrer Rückstandsbildung angestellt.

- Zur Prüfung des Reinigungsvermögens diente die unten beschriebene Testmethode, die sehr gut reproduzierbare Ergebnisse liefert. Ferner wurden die erfindungsgemäßen
- 15 Reinigungsmittel und je ein Vergleichsprodukt für mehrere Wochen zum Gebrauchstest an Hausfrauen übergeben. Nach der Testzeit wurden diese Testpersonen zu ihren Erfahrungen hinsichtlich Reinigungswirkung und Rückstandsverhalten befragt.

- 20 Ferner wurde in Laborversuchen auf Spiegeln, schwarzen Kacheln und Kunststoffflächen das Rückstandsverhalten überprüft. Hierbei wurden jeweils nebeneinanderliegende Flächen mit den verdünnten Lösungen der erfindungsgemäßen Mittel und mit einem Vergleichsprodukt behandelt. Ohne
- 25 Nachwischen wurden die Testflächen an der Luft trocknen gelassen und das Aussehen der trockenen Flächen durch mehrere Testpersonen beurteilt.

Prüfung der Reinigungswirkung

- Das zu prüfende Reinigungsmittel wird auf eine künstlich angeschmutzte Kunststoffoberfläche gegeben. Als künstliche Anschmutzung wird ein Gemisch aus Ruß, Maschinenöl, Triglycerid gesättigter Fettsäuren und niedersiedendem aliphatischen Kohlenwasserstoff verwendet. Die Testfläche von 26 x 28 cm wird mit Hilfe eines Flächenstreichers gleichmäßig mit 2 g der künstlichen Anschmutzung beschichtet.
- 10 Ein Kunststoffschwamm wird jeweils mit 12 ml der zu prüfenden Reinigungsmittellösung getränkt und maschinell auf der Testfläche bewegt. Nach 6 Wischbewegungen wird die gereinigte Testfläche unter fließendes Wasser gehalten und der lose sitzende Schmutz entfernt. Die Reinigungswirkung, d.h., der Weißgrad der so gereinigten Kunststoffoberfläche wird mit einem photoelektrischen Farbmeßgerät LF 90 (Dr. B. Lange) gemessen. Als Weiß-Standard dient die saubere weiße Kunststoffoberfläche.
- Da bei der Messung der sauberen Oberfläche auf 100 % eingestellt und die angeschmutzte Fläche mit 0 angezeigt wird, sind die abgelesenen Werte bei den gereinigten Kunststoff-Flächen mit dem Prozentgehalt Reinigungsvermögen (% RV) gleichzusetzen. Bei den nachstehenden Versuchen sind die angegebenen % RV-Werte die nach dieser Methode ermittelten Werte für das Reinigungsvermögen der untersuchten Reinigungsmittel. Sie stellen jeweils Mittelwerte aus 4fachen Bestimmungen dar.

B e i s p i e l e

Beispiel 1

- | | | |
|------|--------|--|
| 6 | Gew.-% | C _{10/13} -Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz |
| 2 | Gew.-% | Addukt von 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol |
| 5 | | eines Gemisches aus Oleyl- und Cetylalkohol |
| 2 | Gew.-% | Na-Seife aus Ölsäure |
| 5 | Gew.-% | Na-Tripolyphosphat |
| 0,3 | Gew.-% | Polyethylenglycol mit einem Molgewicht von |
| | | etwa 600 000 (Handelsprodukt POLYOX WSR |
| 10 | | 205 [®] der Firma UCC) |
| 0,1 | Gew.-% | Duftstoff |
| Rest | | Wasser. |

Der Allzweckreiniger zeigt bei der Anwendung als 1 %ige wäßrige Lösung ein RV von 85 %. Das Vergleichsprodukt
15 ohne POLYOX ein RV von 64 %. Setzte man dem Vergleichsprodukt 0,3 Gew.-% Polyvinylalkohol zu, so wurde ebenfalls nur ein Wert von 63 % RV erhalten. Erhöhte man dessen Anteil auf 0,5 Gew.-%, so war trotzdem keine Steigerung der Reinigungsleistung festzustellen. Außerdem
20 wurde das Produkt dabei so hochviskos, daß eine weitere Erhöhung des Anteils an Polyvinylalkohol schon allein aus diesem Grunde nicht mehr sinnvoll war.

Bei der Prüfung des Rückstandsverhaltens wurde eine schwarze Kachelwand zur Hälfte mit der 1 %igen Lösung des
25 Reinigungsmittels nach Beispiel 1 und zur anderen Hälfte mit der des Vergleichsmusters mit 0,3 Gew.-% Polyvinylalkohol abgewischt. Nach dem Trocknen an der Luft zeigte die mit dem erfindungsgemäßen Mittel behandelte Fläche keinen sichtbaren Rückstand, während die Vergleichsfläche
30 deutliche Putzstreifen aufwies.

Beispiel 2

	4,8	Gew.-%	C _{10/13} -Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz
	1,2	Gew.-%	Addukt von 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Nonylphenol
5	2,0	Gew.-%	Diethanolamin
	6,0	Gew.-%	Butylglycol
	6,0	Gew.-%	Ethylendiamintetraacetat
	0,2	Gew.-%	Polyethylenglycol mit einem Molgewicht von etwa 600 000 (Handelsprodukt POLYOX WSR 205 [®] der Firma UCC)
10			
	0,1	Gew.-%	Duftstoff
	0,001	Gew.-%	Farbstoff
	Rest		Wasser.

RV des unverdünnten Produktes: 98 %

- 15 RV des unverdünnten Vergleichsproduktes
ohne Polymer: 75 %.

Beispiel 3

	3,0	Gew.-%	Addukt von Ethylenoxid und Propylenoxid an einen Oxoalkohol (Handelsprodukt Lutensol LT 30 [®] , Firma BASF)
20			
	1,0	Gew.-%	Ammonseife aus Palmkernfettsäuren
	5,0	Gew.-%	Ethylendiamintetraessigsäure
	0,1	Gew.-%	Polyethylenglycol mit einem Molgewicht von etwa 600 000 (Handelsprodukt POLYOX WSR 205 [®] der Firma UCC)
25			
	0,002	Gew.-%	Farbstoffe
	0,2	Gew.-%	Parfümöle
	Rest		Wasser.

RV der 1 %igen Lösung: 52 %

- 30 RV der 1 %igen Lösung des polymerfreien Vergleichspro-
duktes: 41 %.

Nach der Anwendung auf Spiegeln, schwarzen Kacheln und Kunststoffoberflächen war kein sichtbarer Rückstand zu erkennen.

Beispiel 4

5	7,0	Gew.-%	C _{10/13} -Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz
	1,0	Gew.-%	Addukt von 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol C _{9/11} -Oxoalkohol
	4,0	Gew.-%	Na-Tripolyphosphat
	5,0	Gew.-%	Formaldehyd-Kondensationsprodukt als
10			Antimikrobicum
	0,2	Gew.-%	Polyethylenglycol mit einem Molgewicht von etwa 600 000 (Handelsprodukt POLYOX WSR 205 [®] der Firma UCC)
	1,0	Gew.-%	Na-Cumolsulfonat
15	0,1	Gew.-%	Parfümöl
	Rest		Wasser.

RV der 1 %igen Lösung: 84 %

RV der 1 %igen Lösung des Vergleichsmusters ohne POLYOX:
60 %.

20 Das Rückstandsverhalten war wie bei den vorstehenden Beispielen einwandfrei.

Beispiel 5

	20,0	Gew.-%	Aldehydgemisch aus 5 % Formalinlösung (40 %ig) und 15 % Glyoxallösung (40 %ig)
25	10,0	Gew.-%	Addukt von Nonylphenol + 10 EO
	10,0	Gew.-%	Glycerin
	4,0	Gew.-%	Benzyl-dimethyl-alkyl-ammonium-chlorid
	0,2	Gew.-%	Polyethylenglycol mit einem Molgewicht von 4.000.000 (Handelsprodukt POLYOX WSR 301 [®] der Firma UCC)
30			
	0,2	Gew.-%	Parfümöl
	0,001	Gew.-%	Farbstoff
	Rest		Wasser

RV der 2 %igen Lösung: 64 %

RV der 2 %igen Lösung des Vergleichsproduktes ohne
Polymer: 42 %.

Der Versuch, in diese Rezeptur anstelle von POLYOX andere
5 bekannte Polymere, z. B. Polyvinylalkohol, Polyacrylate
oder Mischpolymerisate aus Acryl- und Methacrylsäure ein-
zuarbeiten, scheiterte an deren mangelnder Löslichkeit
in diesem Mittel.

Beispiel 6

10		erfindungsgemäße Zusammensetzung	polymerfreie Vergleichsrezeptur	Vergleich mit Rohagit SD 15 ^{R 4)}	Vergleich mit Carbopol 934 ^{R 5)}
	Oxoalkohol + EO/PO ¹⁾	1,5	1,5	1,5	1,5
15	Fettalkohol-2EO- sulfat ²⁾	0,1	0,1	0,1	0,1
	Ammoniaklösung, 25 %ig	1,5	1,5	1,5	1,5
	POLYOX WSR 205 ³⁾	0,05	-	-	-
20	Rohagit SD 15 ⁴⁾	-	-	0,05	-
	Carbopol 934 ⁵⁾	-	-	-	0,05
	EDTA ⁶⁾	1,0	1,0	1,0	1,0
	Wasser, Farb- stoffe	Rest	Rest	Rest	Rest
25	Reinigungsvermö- gen des unverdünnt- en Produktes % RV	79	55	56	53
	Aussehen des Produktes	klar	klar	trüb	trüb

- 1) Addukt von Ethylen- und Propylenoxid an einen Oxo-
alkohol (Handelsprodukt Lutensol LT 30[®] der Firma BASF
- 2) Natriumsalz des sulfatierten Adduktes von 2 Mol Ethylen-
oxid an 1 Mol eines C₁₂-C₁₈-Fettalkoholgemisches
- 5 3) Polyethylenglycol mit Molgewicht von etwa 600.000
(Handelsprodukt der Firma UCC)
- 4) Acryl-Methacrylsäuremischpolymerisat (Handelsprodukt
der Firma Röhm GmbH)
- 5) Schwach vernetztes Polyacrylsäurepolymerisat (Handels-
10 produkt der Firma Goodrich Chemical Company).

Eine Erhöhung der als Reinigungsverstärker bekannten
Polymere in den Vergleichsmustern 4) und 5) war nicht
möglich, da bereits die hier eingesetzten Mengen nicht
mehr klar löslich waren.

"Flüssiges Reinigungsmittel für harte Oberflächen"

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Flüssiges Reinigungsmittel für harte Oberflächen, auf Basis von wäßrigen Lösungen von Tensiden, Gerüstsubstanzen und organischen Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß es als organische Polymere 0,05 bis 0,5, vorzugsweise 0,08 bis 0,4 Gew.-% wasserlösliche Polyethylenglycole mit einem Molgewicht zwischen 300.000 und 4.000.000, vorzugsweise zwischen 500.000 und 1.000.000 enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es synthetische anionische Tenside, Seifen oder nicht-ionische Tenside, oder deren Gemische in Mengen von 1 - 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt Rezeptur, enthält.
3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Tensidkombination aus anionischen Tensiden aus der Gruppe der Sulfonat- und Sulfattenside und nichtionischen Tensiden vom Typ der ethoxylierten Alkanole, Alkenole und Alkylphenole, gegebenenfalls zusammen mit einer Seife, enthält.
4. Mittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin Lösungsvermittler, vorzugsweise Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonat enthält.
5. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Lösungsvermittler Ether aus gleich- oder verschiedenartigen mehrwertigen Alkoholen mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen enthält.

6. Mittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
daß es weiterhin antimikrobielle Wirkstoffe enthält.
7. Mittel nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,
daß es als antimikrobielle Wirkstoffe Aldehyd-Konden-
sationsprodukte enthält.
5
8. Mittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,
daß es als antimikrobielle Wirkstoffe quartäre
Ammoniumverbindungen enthält.
9. Mittel nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,
daß es weiterhin als pH-Regulierungsmittel Stickstoff-
verbindungen wie Ammoniumhydroxid oder Mono-, Di- oder
Trialkanolamin enthält.
10
10. Mittel nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet,
daß es weiterhin Farb- und Duftstoffe und Konser-
vierungsmittel enthält.
15



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0009193
Nummer der Anmeldung

EP 79 103 371.5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	DE - A1 - 2 648 304 (PROCTER & GAMBLE) * Ansprüche 1, 4, 7, 14, 17, 18, 21; Seite 36, Absatz 1 * --	1-4,6, 8-10	C 11 D 3/37
A	DE - A - 1 952 911 (BASF) * ganzes Dokument * --		
A	FR - A1 - 2 330 764 (PROCTER & GAMBLE) * ganzes Dokument * --		
A	DE - A1 - 2 616 404 (COLGATE-PALMOLIVE) * ganzes Dokument * --		C 11 D 1/00 C 11 D 3/00
A	US - A - 4 065 409 (CORPORATE BRANDS) * ganzes Dokument * ----		
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Berlin		Abschlußdatum der Recherche 28-11-1979	Prüfer SCHULTZE